

FACULTAD DE INGENIERÍA



Carrera de Ingeniería Ambiental

“INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y pH EN LA REDUCCIÓN DE PLATA POR BIOPOLIMERIZACIÓN DE AGUAS PROVENIENTE DEL RÍO GRANDE, CAJAMARCA, 2019”

Tesis para optar el título profesional de:

Ingeniero Ambiental

Autores:

Roberto Carlos Chuquilin Cueva

Yuler Antonio Espirilla Salazar

Asesor:

M. Sc. Gladys Sandi Licapa Redolfo
Cajamarca - Perú

2019

DEDICATORIA

Como personas de fe agradecer infinitamente a nuestro hacedor por brindarnos la fortaleza para concluir nuestros estudios y a todas esas personas que con su apoyo y ánimos constantes nos apoyaron a lo largo del camino.

Agradecer de manera especial a nuestros padres quienes representan en nuestra vida el pilar y sustento de un apoyo incondicional; a nuestros hermanos que en su lucha diaria ofrecen a la vida sacrificio y dedicación con el único fin de construirse un mejor futuro.

AGRADECIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a la M.Sc. Gladys Sandi Licapa Redolfo, por su asesoramiento en la ejecución del proyecto de investigación.

A la plana docente de la Universidad Privada del Norte que gracias a sus enseñanzas hicieron posible nuestra formación profesional.

Tabla de contenidos

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTO.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	10
RESUMEN.....	11
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Realidad problemática.....	12
Características de la plata.....	16
Usos de la plata.....	17
Toxicidad de la plata.....	17
Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados.....	19
Precipitación química.....	19
Recuperación con disolventes.....	20
Tecnología de membrana.....	21
Electrólisis.....	21
Intercambio iónico.....	22
Adsorción.....	22
Biosorción.....	24
Mecanismo de biosorción de metales.....	25
Efecto de la temperatura sobre el proceso de biosorción.....	25
1.2. Formulación del problema.....	31
1.3. Objetivos.....	31
1.3.1. Objetivo general.....	31
1.3.2. Objetivos específicos.....	31
1.4. Hipótesis.....	32
1.4.1 Hipótesis general.....	32
1.4.2 Hipótesis específicas.....	32

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	33
2.1. Población y muestra	33
2.1.1. Unidad de estudio	33
2.1.2. Población.....	33
2.1.3. Muestra	33
2.2. Materiales, instrumentos y métodos	33
2.2.1. Materiales.....	33
2.2.2. Instrumentos.....	34
Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu 8800.....	34
pH metro Hanna modelo HI 8424	35
Agitador magnético CAT Type MG.1 540W	35
Equipo de filtración.....	35
Balanza analítica.....	36
2.2.3. Métodos.....	36
A. Tipo de Investigación.....	36
B. Operacionalización de variables.....	36
2.3. Procedimiento.....	37
2.3.1. Preparación del biosorbente	37
2.3.2. Análisis de humedad	39
2.3.3. Análisis granulométrico	39
2.3.4. Proceso de biosorción	39
 CAPÍTULO III. RESULTADOS	 42
 CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	 44
4.1. Discusión	44
4.2. Conclusiones.....	47
 REFERENCIAS	 48
 APÉNDICE	 52
Apéndice I: Resultados de las pruebas de reducción de plata	52
Procesamiento estadístico de datos	54
1. Cálculos para el análisis de varianza (ANOVA).....	54

1.1. Datos previos	55
1.1.1. Planteamiento de hipótesis	55
1.1.2. Nivel de significancia	55
1.1.3. Criterio de rechazo	55
ANEXOS	58
ANEXO N° 1. Recolección de muestra de campo.....	58
ANEXO N° 2. Procedimientos en el laboratorio	61
ANEXO N° 3: Cuadro estadístico de datos	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de la adsorción física y química.....	24
Tabla 2. Ley de plata del material en estudio	33
Tabla 3. Tamices normalizados por A.S.T.M.	39
Tabla 4. Concentración de plata después de realizar los ensayos ($C_i = 14.01$ ppm).....	42
Tabla 5. Porcentaje de reducción de plata ($C_i = 14.01$ ppm)	42
Tabla 6. Análisis de varianza para la reducción de plata de agua proveniente del rio Grande	43
Tabla 7. Resultados de la concentración de plata después de realizar los ensayos ($C_i = 14.01$ ppm).....	52
Tabla 8. Tabla resumen del Porcentaje (%) de reducción de plata de agua por la influencia del tiempo de residencia y pH	54
Tabla 9. Cuadro resumen del análisis de varianza para la reducción de plata de agua proveniente del rio Grande	56
Tabla 10. Definición operacional de las variables.....	65
Tabla 11. Puntos porcentuales de distribución	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la celulosa	29
Figura 2. Estructura de la quitina	29
Figura 3. Fotografía de la quitina	38
Figura 4. Fotografía de la quitina calcárea	38
Figura 5. Fotografía del quitosano	38
Figura 6. Procedimiento experimental de la reducción de plata	41
Figura 7. Resultados del porcentaje de reducción de plata después de realizar los ensayos	44
Figura 8. Resultados de la concentración de plata después de realizar los ensayos (Ci = 14.01 ppm) con la influencia del tiempo de residencia y pH	45
Figura 9. Imagen satelital del recorrido del Río Grande y su vinculación con la actividad minera, y la ciudad de Cajamarca.....	58
Figura 10. Punto de monitoreo en quebrada Corral Blanco-Coremayo.	59
Figura 11. Instrumentos para monitoreo de agua.	59
Figura 12. Punto de monitoreo después de la unión de las quebradas Encajón y Quishuar Corral.	60
Figura 13. Recojo y codificación de muestras.	60
Figura 14. Muestra de <i>Litopenaeus vannamei</i> (langostino blanco).....	61
Figura 15. Proceso de secado a 120 °C	61
Figura 16. Molienda de la muestra	62
Figura 17. Extracción del quitosano.....	62
Figura 18. Muestra de quitosano obtenida.	63
Figura 19. Proceso de agitación y medición de pH.	63

Figura 20. Flóculos en suspensión formados por la acción del quitosano 64

Figura 21. Filtrado de la muestra de aguas del Río Grande 64

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	40
------------------	----

RESUMEN

Se estudió la Influencia del tiempo de residencia y pH en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande, Cajamarca. El estudio experimental se realizó utilizando una solución con contenidos de plata sometida a diferentes tiempos de residencia a 40, 80 y 120 minutos, y diferentes pH a 2, 4 y 6, con una concentración inicial de plata de 14.01 ppm. El resultado del estudio concluyó que la reducción de plata (concentración inicial: 14.01 ppm) a 40 minutos y 2 de pH fue de 49.2 % (7.12 ppm Ag) y a medida que el tiempo de residencia aumentaba y el pH aumentaba, la reducción de plata aumentaba, es así que se llegó a obtener una reducción de 96.30 % (0.52 ppm Ag) a un parámetro de 80 minutos y pH de 4. Los resultados son confirmados mediante análisis de varianza para un nivel de confianza de 95%. De esto se concluye que la reducción de plata por la influencia del tiempo de residencia es de $F_0 = 490.6646$ es mayor al $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$, y la influencia del pH es de $F_0 = 7612.6050$ es mayor al $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$ y con la interacción de influencia del tiempo de residencia y pH es de $F_0 = 526.2362$ es mayor al $F_{0.05; 4; 18} = 2.93$, obtenido de manera tabular. Esto confirma la aceptación de la hipótesis alterna, por lo tanto, la influencia del tiempo de residencia y pH de manera individual como en conjunto si afectan significativamente en la reducción de plata.

Palabras clave: Langostino, exoesqueleto, quitosano, agua residual

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Realidad problemática

A nivel mundial la plata es muy usada como materia prima en muchas industrias, debido a su excelente maleabilidad, ductibilidad, conductividad térmica y eléctrica, sus propiedades fotosensibles y antimicrobianas le dan en el mercado un alto valor económico. Sin embargo, cantidades significativas de plata son vertidas en los efluentes industriales, entre los principales tenemos la industria de fotográfica, electrodeposición, minería, orfebrería, plantas de recuperación de plata y en la industria de la tecnología médica. Por ejemplo, los efluentes de películas de rayos X generados en el campo medico pueden llegar a un contenido de plata de 1 a 12 g/L (Bas, Yazici, & Devec, 2012).

Si bien no se conocen en detalle los efectos tóxicos de la plata, se sabe que es un bactericida efectivo y que, consecuentemente, puede dañar organismos vivos. El estándar de calidad ambiental Categoría 1: Poblacional y Recreacional en el Perú es de 0,05 ppm (MINAM, 2017).

Para evitar problemas de contaminación y por el alto valor económico que tiene la plata, se explica el interés en investigar procesos de recuperación, existiendo para ello métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otras. Sin embargo, la utilización de estos procesos resulta en la mayoría de las veces económicamente poco viables por la ineficacia para tratar contaminantes provenientes de soluciones diluidas a concentraciones menores a 100 ppm (Pethkar & Paknikar, 2013).

Cajamarca no es ajeno a esta problemática, es en este sentido que, con el auge de la mega minería en el Perú, y especialmente en Cajamarca, es muy notoria la afectación

de los diversos recursos naturales como el agua, el suelo, la flora y la fauna. De todos ellos, el que ocasiona la mayor preocupación y conflictividad, es sin duda alguna el agua, que por diversos hechos a raíz de la minería en cabecera de cuenca, la concentración de metales pesados se ha incrementado en las aguas de los diversos ríos, cuyas aguas tienen influencia directa e indirecta con esta actividad, tal como lo manifiesta SEDACAJ que detectó la presencia de metales pesados en concentraciones mucho más elevadas que las permitidas por ley: cromo VI a 375 ppm (7500 veces sobre los niveles normales); hierro 5900 ppm (17700 veces sobre los niveles normales), manganeso 1750 ppm (3500 sobre los niveles normales) y plata con valores sobre los estándares de calidad ambiental (Arana, 2018).

Las nuevas tecnologías que involucran la remoción de iones metálicos centran preferentemente su atención en el proceso de biosorción, el cual se basa en la retención de iones metálicos sobre materia biológica como: bacterias, algas, plantas acuáticas, hongos y quitina. Además, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo de mejor manera y a menor costo (Hutchins, Davidson, Brierley, & Brierly, 2016).

Los procesos de biosorción están empezando a convertirse en un importante componente de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas. Sin embargo, son necesarias mayores investigaciones para lograr un mayor desarrollo y obtener procesos aplicables que sean técnica y económicamente viables que además cumplan con la normativa vigente en el país respecto a la descarga de contaminantes a cursos de agua (Chong & Volesky, 2016).

Después de las consideraciones expuestas, se puede apreciar la necesidad de realizar estudios experimentales que permitan profundizar en la temática de descontaminación

de efluentes con contenidos altos de metales pesados, en este caso la plata que sea sostenible y eficiente.

La presente investigación se justifica debido a que los efluentes de ríos contaminados, necesitan un tratamiento especial que permita una reducción de los metales pesados que contiene, reduciendo de esta forma el impacto ambiental y el posible empleo de estas aguas para la industria, ganadería u otro uso como la agricultura, consiguiendo con ello la seguridad de uso de agua descontaminada y con metales pesados que se encuentren dentro de los límites máximos permisibles. Como se aprecia, el campo experimental con biosorventes se encuentra poco investigado, por ello surge la necesidad de comenzar este estudio para sentar las bases de la caracterización y conocimiento del biosorbente, así como marcar el camino para posibles futuros trabajos que favorezcan el conocimiento del mismo y su posterior implantación técnica, siendo este el uno de los primeros pasos para la utilización en el sector de la ingeniería ambiental.

Existen antecedentes resaltantes sobre la presente investigación, es en este sentido que se rescata a Lee, Hong, Kajiuchi, & Yang (2014) los cuales manifiestan que la adsorción es un proceso en el que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el tiempo a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal, no se producirá más adsorción.

Según Giles & Hassan (2014), en su investigación afirman que el valor de pH de la fase acuosa es otro de los factores más importante tanto en la biosorción de cationes y aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones se favorece con valores de pH entre 1,5 y 4,0. Existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal: Primero: El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión al metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medio básico, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie sea cero), se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente. Así, pues, las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes, y aquellas en las que presente una carga neta positiva, lo serán para adsorber aniones (Schiewer & Volesky, 2015). Segundo: Valores extremos de pH, como los empleados en la regeneración (desorción) del sorbente, podrían dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, pérdida significativa de peso molecular promedio y descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor, Fourest, & Volesky, 2015). Tercero: La forma iónica del metal en solución depende del pH. Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajo, especialmente como aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño. También hay que considerar que a valores bajos de pH

la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al adsorbente (Villaescusa, y otros, 2014).

Características de la plata

La plata es un elemento químico de símbolo Ag, número atómico 47 y masa atómica 107,870 u.m.a. Es un metal lustroso de color blanco-grisáceo de punto de fusión 961,78 °C. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso. La plata es un elemento bastante escaso en la naturaleza, se le encuentra como elemento libre (plata nativa) o mezclada. Sin embargo, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. Aproximadamente tres cuartas partes de la plata producida son subproductos de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y plomo (Lenntech, 2018)

Aunque la plata es un metal noble muy activo químicamente, no lo es comparado con la mayor parte de otros metales. No se oxida fácilmente (como el hierro), pero reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno para formar la conocida plata deslustrada. La plata no reacciona con ácidos diluidos no oxidantes (ácidos clorhídrico o sulfúrico) ni con bases fuertes (hidróxido de sodio). Sin embargo, los ácidos oxidantes (ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado) la disuelven al reaccionar para formar el ión positivo de plata, Ag^+ . Este ión que está presente en todas las soluciones simples de compuestos de plata soluble, se reduce fácilmente a metal libre, como sucede en la deposición de espejos de plata empleando agentes reductores orgánicos. Aunque la plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente para formar óxido y peróxido de plata, un fuerte agente oxidante. Por esta actividad, se utiliza mucho como catalizador oxidante en la producción de ciertos materiales orgánicos, tales como ácidos carboxílicos y alquenos (Wade, 2013).

Usos de la plata

Actualmente, la plata es un metal comercializado a nivel mundial. Su propiedad de material dúctil y maleable ha permitido que se le pueda usar en diversos sectores como fotografía, automotriz, electrónica, joyería, etc. A nivel mundial el principal uso de la plata se da en el sector industrial en la fabricación de baterías, materiales de soldadura, catalizador en reacciones químicas para la fabricación de plásticos y otros como bactericida. Su fluidez y solidez facilitan su unión con diferentes materiales mediante aleaciones. Las aleaciones, a su vez, se utilizan mayormente en equipos de refrigeración, automóviles y en el campo aeroespacial. La plata también es importante en el mercado de fotografía, dado que el proceso fotográfico se basa en la reacción de cristales de haluro de plata sensibles a la luz. En este sector, el mercado de la radiografía es el mayor consumidor final, seguido por la demanda de los usuarios de imágenes impresas, entre otras aplicaciones industriales, el sector electrónico, lo usa como conector en muchos aparatos de uso diario. Otras aplicaciones de valor económico son la demanda para la fabricación de joyería y orfebrería. En estos casos es tratada como metal precioso debido a sus cualidades reflectivas y brillo excepcional (SPMPE, 2017).

Toxicidad de la plata

La mayoría de las personas están expuestas diariamente a cantidades muy pequeñas de plata, presente principalmente en los alimentos, el agua potable y, con menos frecuencia, en el aire. La plata se encuentra en estas fuentes debido en parte a su presencia natural en el agua y el suelo. También en los sitios donde se le trabaja se da

el contacto cutáneo y la inhalación de compuestos de plata presentes en el aire. Otras fuentes de exposición incluyen el uso de plata en las medicinas (ATSDR, 2017)

La plata puede entrar al cuerpo a través de la boca, garganta, tracto digestivo después de comer alimentos o beber agua que contienen este elemento, a través de los pulmones, si se respira aire que contiene plata, a través de la piel, al introducir las manos en soluciones que contienen compuestos de plata como las que se utilizan en fotografía, o cuando se toma contacto con polvos que la contienen. La exposición al polvo con niveles relativamente altos de compuestos de plata, como el de nitrato de plata, u óxido de plata, puede causar problemas respiratorios, irritación en los pulmones y la garganta, así como dolor de estómago. Se han observado estos efectos en los trabajadores de las plantas químicas donde se produce nitrato y óxido de plata (Hevila, 2018).

Desde el punto de vista ecotoxicológico existe información que sugiere que la responsable de la toxicidad de la plata se asigna al ión monovalente (Ag^+) siendo altamente tóxica al zooplancton, la vida acuática, y mamíferos, cuando es suministrada como nitrato de plata (AgNO_3). En los peces de agua dulce, la toxicidad de dicho ión parece estar asociada a su unión con sitios específicos en este caso las branquias, generando una reducción en la incorporación de iones sodio y cloruro mediante la inhibición de la actividad de la enzima sodio-potasio-adenosintrifosfatasa (NaKATPasa), causando una pérdida neta de iones del plasma sanguíneo, fallas circulatorias por el colapso de la regulación del volumen de fluido y, finalmente, la muerte del pez (Wood, Playle, & Hogstrand, 2015).

En lo que respecta a las distintas sales utilizadas en los ensayos de toxicidad, se observa que cuando se utiliza nitrato de plata, la toxicidad es superior en varios órdenes de magnitud a la observada cuando se utilizan tiosulfato o cloruro de plata. Estos

resultados se contradicen con lo expresado en el párrafo anterior, ya que sólo el agregado de nitrato de plata genera en solución concentraciones significativas de Ag^+ (Hogstrand, Gálvez, & Wood, 2015).

Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales

Teniendo en cuenta los efectos negativos de los metales pesados presentes en el agua, es evidente la necesidad de su eliminación. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las disposiciones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que las industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Los efluentes industriales se han tratado tradicionalmente mediante una combinación de procesos físico-químicos, como la floculación, precipitación química, adsorción, intercambio iónico, tecnología de membranas, otros (Williams, Aderhold, & Edyvean, 2013).

Sin embargo, estos procesos fallan al no reducir la concentración de metales pesados a límites inferiores a los permitidos por la legislación y al no alcanzar una diferencia clara en su composición, con lo cual se hace difícil reciclar y reutilizar los subproductos, creando además problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar (Gavrilescu, 2014).

Precipitación química

La tecnología de precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados de la disolución. Esta técnica es considerada como tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas, estos

tratamientos químicos pueden generar elevados costos, dado que los agentes usados no pueden ser recuperados para una posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo de bajo volumen y alta concentración de metales que es difícil de eliminar. Así mismo, esta técnica presenta el inconveniente de un aumento importante en la cantidad de aguas de desechos y tiempos de espera (Lee, Hong, Kajiuchi, & Yang, 2014).

Por otra parte, la capacidad de eliminación de los metales de las disoluciones depende principalmente de dos factores: la solubilidad de la especie más soluble del metal que se quiere tratar, la cual es función de su producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes, la separación del sólido de la disolución acuosa. Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución (Lankford, 2012).

Recuperación con disolventes

Es una de las tecnologías de separación bien establecida y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales. Esta técnica se utiliza fundamentalmente en procesos industriales a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas (Hevila, 2018).

Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto queda retenido. La recuperación con disolvente tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos. Esta tecnología emplea

grandes cantidades de agentes orgánicos extractantes incrementando los costos. Así mismo, cuando las concentraciones de metales se encuentran por debajo de los 5 g/L, la técnica no resulta económicamente viable (Hogstrand, Galvez, & Wood, 2015).

Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Esta técnica ha tenido una importante aplicación en el tratamiento de aguas para su desalinización mediante osmosis inversa, que aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones los iones no pueden atravesar la membrana mientras que el fluido portador (generalmente agua) sí lo hace, por lo que dichos iones son separados (Bennett, 2015).

La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de este tipo de contaminantes tiene un elevado costo de instalación, además las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, valores de pH, por ejemplo, las membranas orgánicas como acetato de celulosa toleran un pH 5-7, son especialmente deteriorables por la presencia de micro-organismos. El consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra calificada para el funcionamiento de estas plantas (Volesky & Holan, 2015).

Electrólisis

Está basado en la utilización de técnicas electroquímicas. La técnica consiste en el uso de dos electrodos, cátodo y ánodo, que mediante la acción de corriente eléctrica son capaces de movilizar los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo

provocando reacciones de oxidación-reducción. El costo es una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo, como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de reactivos como presencia de fangos y la selectividad, pues controlando el potencial del electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica deseada. Esta técnica es incapaz de reducir concentraciones de plata debajo de 100 mg/L (Chen, 2014).

Intercambio iónico

Se realiza mediante mecanismo de interacción electrostática, entre iones de una disolución que se intercambian por otro ión de igual carga que se encuentra unido a una fase sólida inmóvil. Cuando las concentraciones del metal en el efluente son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas, en este caso el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida. Las resinas de intercambio iónico se usan en el mercado de tratamientos de aguas residuales para eliminar de forma efectiva los metales pesados en disolución. Entre las dificultades de este método tenemos el elevado costo de instalación que puede ser inconveniente en plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos ya que se afectan por la presencia de iones magnesio y calcio, pudiendo quedar inactivas ante la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos (Atkinson & Kasan, 2015).

Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. La adsorción es un método

efectivo para la purificación de efluentes con niveles bajos de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un proceso eficaz de regeneración del adsorbente una vez agotada su capacidad de adsorción (Quintelas & Tavares, 2013).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con espacios de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, haciendo que el proceso de adsorción sea selectivo. La adsorción física se basa principalmente en las fuerzas de van der Waals y electrostáticas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Los adsorbentes se caracterizan por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura, entre otros factores. La adsorción química o quimiadsorción se debe a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie a adsorber (Atkinson & Kasan, 2015).

Los dos tipos de adsorción no tienen que darse de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos se muestren en la misma superficie sólida. La tabla 1, reúne algunas de las características más importantes de los dos tipos de adsorción (Okeola & Odebunmi, 2012).

Tabla 1

Características de la adsorción física y química

Adsorción física	Adsorción química
Asociación a través de fuerzas de Van Der Waals	Uniones a través de enlaces específicos
Entalpía de adsorción < 10 kcal/mol	Entalpía de adsorción > 20 kcal/mol
Energía de activación baja	Energía de activación alta
Adsorción posible en mono y multicapas	Adsorción en monocapa
Fácil desorción (reversible)	Difícil desorción (irreversible)

Fuente: (Okeola & Odebunmi, 2012).

Biosorción

La biosorción se basa en la capacidad de retener iones metálicos de soluciones acuosas sobre biopolímeros provenientes de organismos vivos o no, tales como: bacterias, microalgas, macroalgas, hongos, plantas acuáticas, artrópodos y otros. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales, que pueden adsorber especies iónicas de tamaño y carga específica. Esta biomasa es a menudo más selectiva que las tradicionales resinas de intercambio iónico y pueden reducir las concentraciones de iones metálicos pesados hasta niveles de partes por billón (ppb) (Bitstream, 2016).

Mecanismo de biosorción de metales

La complejidad de la estructura de la materia de origen biológico determina que sean varios los caminos por los cuales el ión metálico puede ser capturado por el biopolímero. En algunos casos, éstos no son mecanismos bien entendidos. La biosorción de metales sigue varios mecanismos que difieren de acuerdo a las fuentes de los polímeros. De investigaciones previas, se sabe que el metal es retenido por mecanismos complejos, principalmente por procesos de intercambio iónico, complejamiento, adsorción física por fuerzas de van der Waals y atrapamiento inter e intra capilar como resultado de gradientes de concentración. Entre los grupos funcionales contenidos en los biopolímeros que podrían atraer a iones metálicos están los grupos amida, acetamida, amino, hidroxilo, otros (Gavrilescu, 2014).

Efecto de la temperatura sobre el proceso de biosorción

La temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y del metal estudiado. Así, algunos autores encuentran que la biosorción de cadmio sobre diferentes organismos alcanza mayores capacidades de biosorción aumentando hasta un 6% al aumentar la temperatura de 15 a 45°C (Martins, Pardo, & Boaventura, 2015).

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción o cambio de entalpía. Generalmente, cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando el calor de adsorción es positivo, el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Gavrilescu, 2014).

La biomasa contiene usualmente más de un tipo de sitios activos para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada tipo de sitio puede ser diferente, y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales, el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de las posiciones activas del adsorbente. Sin embargo, en el Cu el calor de reacción decrece con el incremento del grado de sitios activos ocupados desde 22 a 14 kJ/mol, indicando la participación de diferentes sitios de unión o formación de diferentes especies complejas de Cu con la biomasa. Para la mayor parte de los metales pesados, el calor de la reacción de adsorción está comprendida entre 7 y 11 kJ/mol y para los metales ligeros entre 2,1 y 6 kJ/mol (Wade, 2013).

Efecto del pH sobre el proceso de biosorción

El valor de pH de la fase acuosa es otro de los factores más importante tanto en la biosorción de cationes y aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones se favorece con valores de pH entre 1,5 y 4,0 (Giles & Hassan, 2014).

Existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal:

Primero: El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión al metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medio básico, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de

carga cero del biosorbente (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie sea cero), se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente. Así, pues, las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes, y aquellas en las que presente una carga neta positiva, lo serán para adsorber aniones (Schiewer & Volesky, 2015).

Segundo: Valores extremos de pH, como los empleados en la regeneración (desorción) del sorbente, podrían dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, pérdida significativa de peso molecular promedio y descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor, Fourest, & Volesky, 2015).

Tercero: La forma iónica del metal en solución depende del pH. Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajo, especialmente como aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño. También hay que considerar que a valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al adsorbente (Villaescusa, y otros, 2014).

Efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de biosorción

El tamaño de las partículas del adsorbente es otro factor que influye en la capacidad de retención de iones metálicos. Las partículas de granulometría menor realizan la remoción del metal de una manera más rápida y en mayor extensión que el adsorbente con mayor granulometría, debido principalmente a una mayor área superficial específica disponible para la extracción. Este hecho está de acuerdo con las reglas utilizadas en cromatografía, en donde, se conoce que mientras menor es el tamaño del

adsorbente, menor es la cantidad necesaria para la operación cromatográfica ya que las condiciones de equilibrio son alcanzadas más rápidamente (Okeola & Odebunmi, 2012).

Efecto del tiempo de contacto sobre el proceso de biosorción

La adsorción es un proceso en el que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el tiempo a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal, no se producirá más adsorción (Lee, Hong, Kajiuchi, & Yang, 2014).

Efecto de la concentración del adsorbente sobre el proceso de biosorción

La concentración del adsorbente influye lógicamente en el parámetro $q_{m\acute{a}x}$, es decir, a mayor concentración del adsorbente, mayor capacidad de adsorción de iones; pero aparentemente existe una concentración óptima, puesto que, a concentraciones altas, pueden producirse interferencias entre los sitios activos existentes (Okeola & Odebunmi, 2012).

Además, se ha encontrado que existen metales que tienen tendencia a adsorberse más que otros, influyendo claramente en el parámetro $q_{m\acute{a}x}$. Se ha encontrado una regla general que dice que: la capacidad de adsorción de un ión metálico sobre un sólido adsorbente se incrementa con el número atómico y la valencia de dicho ión (Bennett, 2015).

Biosorvente: Quitina

La quitina es un polisacárido natural de fórmula β (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa. Debido a su semejanza estructural, puede ser considerada como un derivado de la celulosa (figura 1). Se observa que el grupo hidroxilo del C-2 ha sido reemplazado por un grupo acetamida (figura 2). Ambos polímeros cumplen una función de soporte, es decir que la quitina están unidas entre sí con enlaces β -1,4, de la misma forma que las unidades de glucosa componen la celulosa, así, puede pensarse en la quitina como en celulosa con el grupo hidroxilo de cada monómero reemplazado por un grupo de acetilamina. Esto permite un incremento de los enlaces de hidrógeno con los polímeros adyacentes, dándole al material una mayor resistencia. (Prabu & Natarajan, 2012).

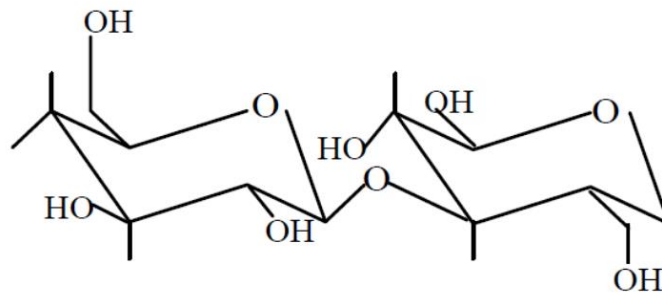


Figura 1. Estructura de la celulosa (Prabu & Natarajan, 2012)

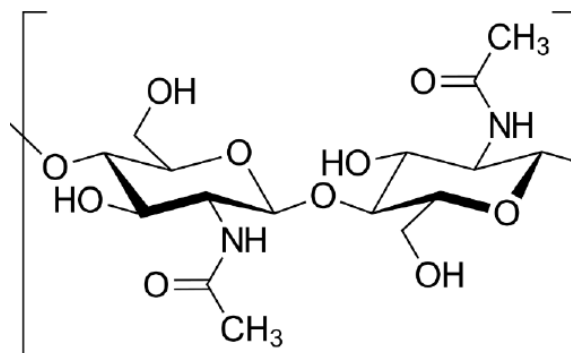


Figura 2. Estructura de la quitina (Prabu & Natarajan, 2012)

La quitina es un sólido cristalino, su solubilidad es bastante restringida, es casi insoluble en agua, solventes orgánicos, ácidos y bases diluidas y resistente a la ruptura hidrolítica. Es soluble únicamente en N,N-dimetilacetamida (DMA) y Nmetil-2-pirrolidona (NMP), ambos al 5% en cloruro de litio (Okeola & Odebunmi, 2012).

La producción de quitina por síntesis química no es técnicamente posible, aunque pequeñas cantidades de quito-oligómeros se puede obtener por procedimientos apropiados. Actualmente la producción por vía biotecnológica no es atractiva económicamente. Las fuentes principales de obtención de quitina son los desechos de la industria pesquera, ya que es parte de los exoesqueletos de crustáceos. Los procesos industriales empleados generalmente se componen de etapas de acondicionamiento de la materia prima, donde se eliminan las impurezas que trae la misma y se hace una reducción del tamaño para facilitar la manipulación y las etapas de reacción. Posteriormente, la materia prima se somete a tratamientos ácidos y básicos para aislar la quitina del resto de la materia inorgánica y orgánica presente. Esta etapa de aislamiento consiste de tres pasos básicos que son: la separación de las sales de calcio o desmineralización, la separación de las proteínas o desproteínización y la remoción de pigmentos o decoloración. Si se desea recuperar alguno de los subproductos, como proteínas y pigmentos, se puede cambiar el orden en que se suceden estas etapas (Pethkar & Paknikar, 2013).

A pesar de la sencillez que a primera vista representa la obtención de quitina, una gran variedad de procedimientos ha sido reportados para su operación. Esto debido fundamentalmente a que las propiedades físicoquímicas de la quitina cambian dependiendo de la especie utilizada como materia prima y de los procedimientos empleados para su obtención (Bennett, 2015).

Caracterización del biosorvente: Grado de acetilación

Como muchas de las propiedades fisicoquímicas de la quitina y quitosano sus aplicaciones están estrechamente relacionadas con el grado de acetilación por lo que, es fundamental determinar este parámetro en forma precisa. Hay varios métodos para determinar el contenido de N-acetilo de estos polisacáridos, entre los más empleados están espectroscopía UV-visible, FT-IR, espectroscopia de masa, RMN, etc. Algunos de estos métodos presentan inconvenientes desde el punto de vista del tiempo de ejecución y costo de análisis, pérdida de la muestra y exactitud de los resultados. Las técnicas de análisis como titulación, RMN, dependen de la solubilidad de la muestra, mientras que la determinación por FTIR se puede realizar solo en el estado sólido (Atkinson & Kasan, 2015).

1.2. Formulación del problema

¿En qué medida influye el tiempo de residencia y pH en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande?

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Determinar la influencia del tiempo de residencia y pH en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

1.3.2 Objetivos específicos

Determinar la influencia del tiempo de residencia en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

Evaluar la influencia del pH en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

Determinar la interacción del tiempo de residencia y pH en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

1.4 Hipótesis

1.4.1 Hipótesis general

A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta el pH se incrementará la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande

1.4.2 Hipótesis específicas

El tiempo de residencia influye significativamente en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

El pH influye significativamente en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

La interacción del tiempo de residencia y pH influyen significativamente en la reducción de plata por biopolimerización de aguas proveniente del Río Grande.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Población y muestra

2.1.1. Unidad de estudio

La unidad de estudio estará constituida por aguas proveniente de Río Grande.

2.1.2. Población

La población estará constituida por 50 litros de solución con concentración de plata proveniente de aguas del Río Grande.

2.1.3. Muestra

La muestra estará constituida por 5 litros de solución con concentración de plata proveniente del agua del Río Grande.

Tabla 2

Ley de plata del material en estudio

Propiedad	Concentración (ppm)
Ley Inicial de plata	14.01

Fuente: Laboratorio – Universidad Nacional de Trujillo

2.2 Materiales, instrumentos y métodos

2.2.1. Materiales

- Fiolas de 100 mL.
- Vasos de precipitado de 100, 400, 1000 mL
- Matraces Erlenmeyer de 100, 250 mL

- Pipetas volumétricas (5mL, 10mL, 15mL y 25 mL) Clase A
- Baguetas de vidrio
- Embudos de vidrio de vástago largo
- Espátula de acero inoxidable
- Pizetas
- Papel filtro Whatman N 40
- Cinta de pH.
- Soporte de madera para embudos
- Nitrato de plata, grado p.a, Merck , pureza 99,99%
- Ácido sulfúrico, Merck, pureza 95%.
- Hidróxido de sodio, Merck, pureza 99%
- Sulfito de sodio, merck, pureza 99%
- Ácido clorhídrico, Merck, pureza 37%
- Bromuro de potasio, Merck, pureza 37%
- Ácido acético glacial, J.T. Baker, pureza 99,9%
- Muestra: solución con plata proveniente de efluente del Río Grande.

2.2.2. Instrumentos

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu 8800

Equipo que se basa en la Ley de Beer para cuantificar la concentración de la muestra, la cual nos dice que la concentración es proporcional a la absorbancia ($C=kA$). En Absorción Atómica la función de la llama es atomizar la muestra que luego es absorbida por una lámpara de cátodo hueco, específico para cada elemento.

Uso: Determinación de metales pesados a nivel de pequeñas concentraciones (ppm, ppb) en fluidos, aire, y alimentos.

Aplicación: Determinación de metales pesados en residuos y/o relaves mineros, alimentos, aguas contaminadas, aire contaminado, etc.

pH metro Hanna modelo HI 8424

Equipo cuyo principio es la medición de milivoltajes, el cual mediante una conversión se determina la diferencia de potencial Ion hidronio.

Uso: Determinación de pH de una muestra para análisis utilizando un electrodo adecuado.

Aplicación: Determinación de pH en soluciones acuosas, alimentos, relaves mineros, bebidas, etc.

Agitador magnético CAT Type MG.1 540W

Equipo cuyo principio es una bobina que crea un campo magnético giratorio que en contacto con un magneto de polaridad opuesta genera el movimiento de rotación.

Uso: Mezcla, Homogenización de Soluciones con temperatura y tiempo de contacto.

Aplicación: Disoluciones de azúcar, sales, preparación de soluciones y estándares.

Equipo de filtración

Consta de un embudo de vidrio con un soporte para filtro.

Uso: Separar un sólido (soluto) y un solvente de una solución.

Aplicación: Separación de solutos que no reaccionan con el solvente.

Balanza analítica

Equipo cuyo principio es una bobina centrada en el que su movimiento genera una carga eléctrica que es procesada, derivada y transformada a una unidad de peso.

Uso: Medir el peso de materiales.

Aplicación: Medir pesos, pesar solutos, calibrar materiales de vidrio volumétrico.

2.2.3. Métodos

A. Tipo de Investigación

Según el propósito. - Aplicada: Fue aplicada ya que se utilizaron los conocimientos en la práctica, para aplicarlos en provecho de la sociedad. Se tuvo como propósito dar solución a una situación o problema concreto e identificable como es reducir el porcentaje de un contaminante en un cuerpo de agua.

Según el diseño de investigación Experimental: Fue experimental, debido a que es una situación de control en la cual se manipula de manera intencional las dos variables independientes de trabajo (tiempo de residencia y pH) para analizar las consecuencias sobre la variable dependiente (reducción de plata).

B. Operacionalización de variables

Variables independientes:

A: Tiempo de residencia (minutos): 40, 80 y 120

B: pH: 2, 4 y 6

Variable dependiente: Reducción de plata (%)

2.3 Procedimiento

Para la caracterización del material bioadsorbente se realizó una preparación previa de la misma, para esto fue necesario someter la biomasa a diversos procesos de lavado, reducción de tamaño y secado tal como se describen a continuación:

2.3.1. Preparación del biosorbente

En los experimentos se utilizó quitosanos procedentes del caparazón de langostino blanco (*Litopenaeus vannamei*). El procedimiento para obtener los biosorbentes es el siguiente: Las muestras de caparazón de langostino es tratada con una solución básica de NaOH al 10% (p/p) a temperatura ambiente durante 2 horas, con la finalidad de retirar las proteínas. El producto obtenido en esta etapa es la quitina calcárea. La siguiente etapa para obtener la quitina, consistió en tratar la quitina calcárea con una solución ácida de HCl al 10% (v/v) durante 15 minutos para extraer los minerales. Finalmente, para obtener el quitosano, la quitina es trata con NaOH al 50% (p/p) durante 1 hora a 120 °C.



Figura 3. Fotografía de la quitina



Figura 4. Fotografía de la quitina calcárea



Figura 5. Fotografía del quitosano

2.3.2. Análisis de humedad

El contenido de humedad se calculó por gravimetría, según la norma ASTM F 2103-01. Se pesaron 0,5g de muestra, luego fueron secadas en estufa a 105 ± 2 °C hasta peso constante.

2.3.3. Análisis granulométrico

Las muestras de quitosano fueron previamente secadas y trituradas en un mortero, a continuación, se tamizarán para su separación por tamaños, utilizando para esto un juego de tamices A.S.T.M. Las características de los tamices que se emplearán se muestran en la tabla 3

Tabla 3

Tamices normalizados por A.S.T.M.

N° malla	Tamaño de abertura (mm)
80	0.180
60	0.250
40	0.425
20	0.850

Fuente: ASTM, 2020

2.3.4. Proceso de biosorción

Para determinar la influencia del pH y tiempo de residencia se extrajo la solución con contenido de Ag^+ de concentración inicial conocida, a diferentes valores de pH (2, 4 y 6). El ajuste de pH se hizo con soluciones diluidas de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico. El ensayo se realizó por lotes y consistió en poner en contacto 50 mL de la solución del ión metálico con 100 mg del

biosorbente de malla entre 60, durante 40, 80 y 120 minutos para garantizar el logro de las condiciones de equilibrio, a un pH determinado con agitación constante a la temperatura de 20 °C.

Finalmente, las muestras se filtrarán y en la solución remanente se determinó la concentración de Ag^+ en el equilibrio.

Luego, se determinó la concentración del metal presente en la fase líquida mediante absorción atómica, a través de un balance de masa, se puede deducir la concentración de plata retenida por la biomasa; utilizando para ello la expresión matemática indicada mediante la siguiente ecuación (Fernández, 2019):

$$\eta = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \dots\dots\dots Ecuación 1$$

Donde:

- η = porcentaje de reducción de plata (%).
- Ci = concentración inicial de la solución.
- Cf = concentración final de la solución.

En el presente trabajo de investigación se tomó en cuenta consideraciones éticas como el empleo adecuado de las citas textuales y la redacción en función a los indicativos del APA.

Terminado las pruebas y obtenido los datos de concentración de plata, se procedió a realizar los balances metalúrgicos, donde se obtiene el ratio de concentración y la interpretación de los resultados.

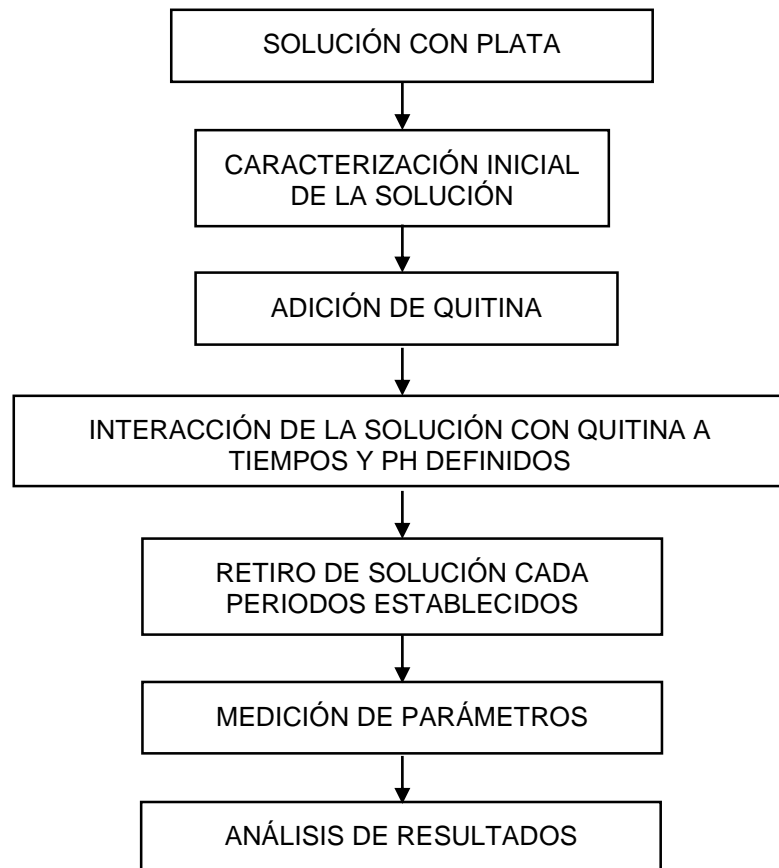


Figura 6. Procedimiento experimental de la reducción de plata

CAPÍTULO III. RESULTADOS

Los resultados de las diferentes pruebas experimentales para hallar el porcentaje de reducción de plata, variando el tiempo de residencia y el pH, se muestra a continuación.

Tabla 4

Concentración de plata después de realizar los ensayos ($C_i = 14.01$ ppm)

Diseño		B: pH		
		2	4	6
A: Tiempo de residencia (minutos)	40	7.12	1.60	4.46
	80	4.86	0.52	2.72
	120	5.80	2.41	3.88

Tabla 5

Porcentaje de reducción de plata ($C_i = 14.01$ ppm)

Diseño		B: pH		
		2	4	6
A: Tiempo de residencia (minutos)	40	49.2%	88.60%	68.20%
	80	65.30%	96.30%	80.60%
	120	58.60%	82.80%	72.30%

En el resultado se puede apreciar que a 80 minutos de tratamiento y pH = 4 se obtuvo la mayor reducción de plata de un 96.30%.

Tabla 7

Cuadro resumen del análisis de varianza para la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F_0	$F_{\alpha, v1, v2}$
Tratamiento A (Tiempo de residencia)	2.0	5.6612	2.8306	490.6646	3.55
Tratamiento B (pH)	2.0	87.8335	43.9168	7612.6050	3.55
Interacción AB	4.0	12.1433	3.0358	526.2362	2.93
Error	18.0	0.1038	0.0058		
Total	26.0	105.7419			

En el resultado se puede apreciar que para cada una de las variables independientes, así como para la interacción de las mismas, el $F_0 > F_{\alpha, v1, v2}$, esto quiere decir que existe razón suficiente para decir que afectan al porcentaje de reducción de plata.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1 Discusión

Según la figura 7, se afirma la determinación del tiempo óptimo para la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande el cual fue de 96.30 % a 80 minutos de tratamiento.

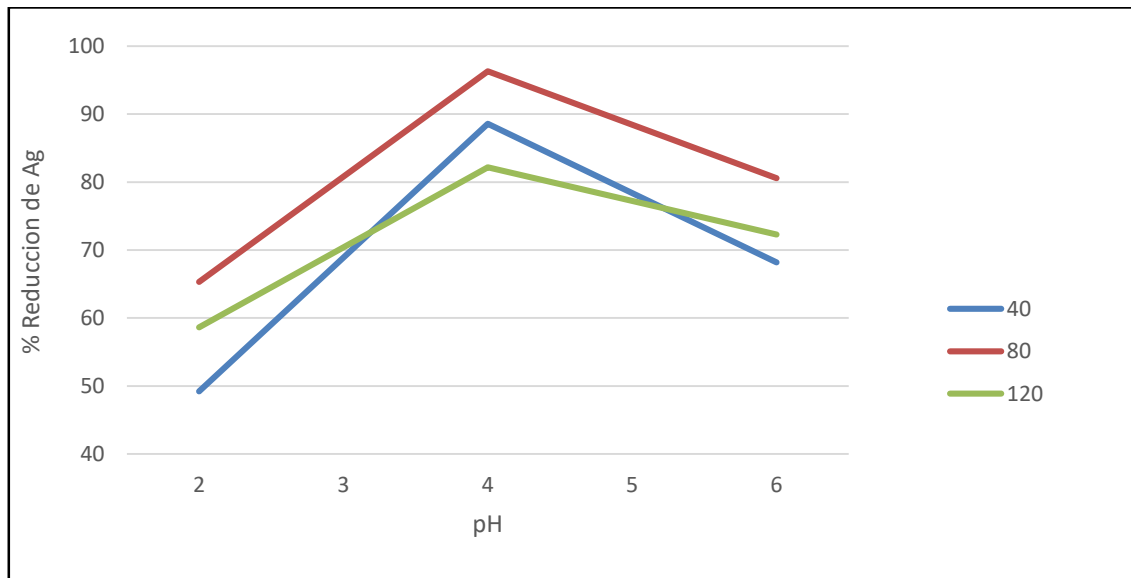


Figura 7. Resultados del porcentaje de reducción de plata después de realizar los ensayos

Así mismo se corroboró a un nivel de significancia de 95%, lo anteriormente expuesto mediante el análisis de varianza donde el tiempo de residencia afecta significativamente al porcentaje de reducción de plata mediante el $F_0 = 490.6646 > F_{0.005, 2, 18} = 3.55$. La adsorción es un proceso en el que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el tiempo a

partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal, no se producirá más adsorción (Lee, Hong, Kajiuchi, & Yang, 2014).

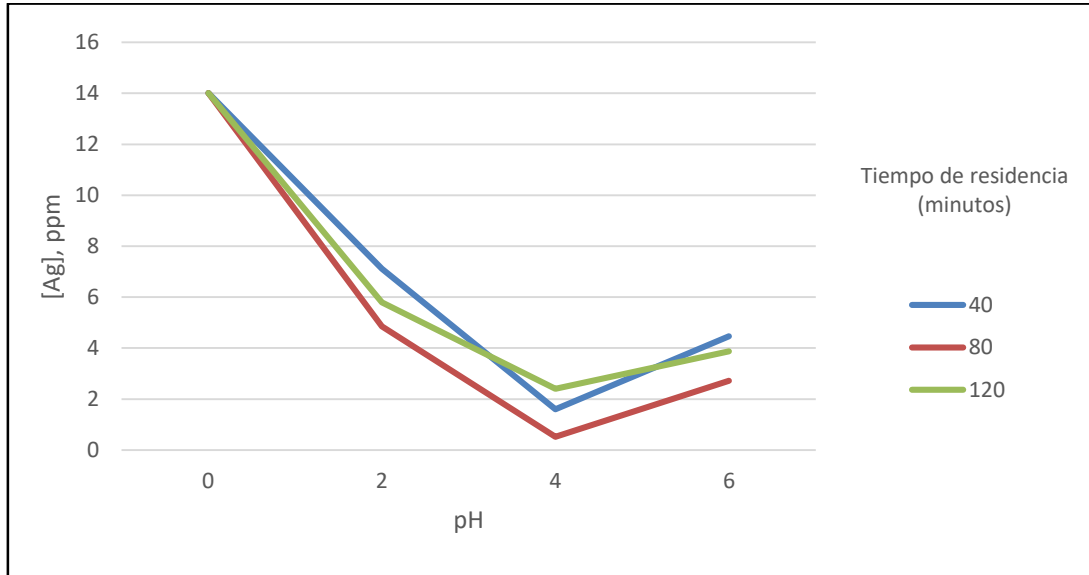


Figura 8. Resultados de la concentración de plata después de realizar los ensayos ($C_i = 14.01$ ppm) con la influencia del tiempo de residencia y pH

En la figura 8, se afirma que con respecto al pH sobre su influencia sobre el porcentaje de reducción de plata mediante biopolimerización en agua del río Grande, se encontró que el parámetro óptimo fue a un pH 4. Esto fue corroborado mediante el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95% encontrándose valores de $F_0 = 7612.6050 > F_{0.005, 2, 18} = 3.55$. Ello lo corrobora Según Giles & Hassan (2014), los cuales en su investigación afirman que el valor de pH de la fase acuosa es otro de los factores más importante tanto en la biosorción de cationes y aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones se favorece con valores de pH entre 1,5 y 4,0. Existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal.

Primero: El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH.

Cuando el grupo de unión al metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medio básico, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie sea cero), se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente. Así, pues, las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes, y aquellas en las que presente una carga neta positiva, lo serán para adsorber aniones (Schiewer & Volesky, 2015).

Segundo: Valores extremos de pH, como los empleados en la regeneración (desorción) del sorbente, podrían dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, pérdida significativa de peso molecular promedio y descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor, Fourest, & Volesky, 2015).

Tercero: La forma iónica del metal en solución depende del pH. Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajo, especialmente como aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño. También hay que considerar que a valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al adsorbente (Villaescusa, y otros, 2014).

4.2 Conclusiones

Se logró reducir la concentración de plata inicial desde 14.01 ppm presentes en la solución hasta 0.52 ppm finales, este resultado fue el óptimo que se pudo conseguir, por lo tanto, se concluye que la experimentación tuvo resultados favorables.

Se determinó el tiempo óptimo para la reducción de plata de agua proveniente del Río Grande el cual fue de 96.30 % a 80 minutos de tratamiento. Así mismo se corroboró a un nivel de significancia de 95 %, lo anteriormente expuesto mediante el análisis de varianza donde el tiempo de residencia afecta significativamente al porcentaje de reducción de plata mediante el $F_0 = 490.6646 > F_{0.005, 2, 18} = 3.55$

Con respecto pH sobre el porcentaje de reducción de plata se pudo encontrar que el parámetro óptimo fue a pH 4. Esto fue corroborado mediante el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95% encontrándose valores de $F_0 = 7612.6050 > F_{0.005, 2, 18} = 3.55$

Se determina la interacción del tiempo de residencia y pH sobre el porcentaje de reducción de plata mediante biopolimerización en agua proveniente del Río Grande encontrándose influencia significativa de la interacción de ambas variables independientes (tiempo de residencia y pH) sobre la variable dependiente (porcentaje de reducción de plata). Esto es corroborado por el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95%, en donde se encontró valores de $F_0 = 526.2362 > F_{0.005, 4, 18} = 2.92$

REFERENCIAS

- Aldor, I., Fourest, E., & Volesky, B. (2015). Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 16.
- Arana, M. (15 de noviembre de 2018). *Impactos de la gran minería en Cajamarca-Perú. Grupo de formación e intervención para el desarrollo sostenible*. Obtenido de http://www.grufides.org/sites/default/files//documentos/reportes_semestrales/Art%C3%ADculo%2028%20-%20Impactos%20Ambientales%20de%20Minera%20Yanacocha.pdf
- Atkinson, B. B., & Kasan, H. (2015). *Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents*, Water SA,.
- ATSDR. (11 de octubre de 2017). *Informe de minería*. Obtenido de http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs146.html.
- Bas, A., Yazici, E., & Devec, H. (2012). *Recovery of silver from X-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment*. *Hydrometallurgy*. México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Bennett, A. (2015). *Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater*. *Filtration and Separation*. Santiago: Céntro gráfico.
- Binti, Y. (2014). *Biosorption of selected heavy metals by free and immobilized pycnopus sanguineus: batch column studies*. New York: Staff of Chemical Engineering School. USM.
- Bitstream. (12 de octubre de 2016). *Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos*. Obtenido de <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3673/1/31244-2.pdf>.

- Chen, G. (2014). *Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology*.
- Chong, K., & Volesky, B. (2016). *Metal biosorption in a ternary system. Biotechnology and Bioengineering*. Madrid: Altamar.
- Fernández, J. (2019, febrero 09). *Química Analítica - Manual de problemas resueltos*.
Obtenido de de
<https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/34794/1/%28C%29%202002%20Dr%20JM%20Fernandez%20MANERES.pdf>
- Gavrilescu, M. (2014). *Removal of heavy metals from the environmental by biosorption. Engineering in Life Sciences*,. Polonia: Pollen Edicions SCCL.
- Giles, C., & Hassan, A. (2014). Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 12.
- Hevila. (13 de octubre de 2018). *Los compuestos de plata y la salud*. Obtenido de <http://132.248.9.1:8991/hevila/Altepepaktli/2007/vol3/no5/5.pdf>.
- Hogstrand, C., Galvez, F., & Wood, C. (2015). *Toxicity, silver accumulation and metallothionein induction in freshwater rainbow trout during exposure to different silver salts. Environ. Toxicol. Chem.* 15. Iberoamericana: Madrid.
- Hutchins, S., Davidson, M., Brierley, J., & Brierly, C. (2016). *Microorganism in reclamation of metals. Annual Review of Microbiology*,. Valencia: Marge Books.
- Lankford, P. (2012). *Toxicity reduction in industrial effluents*. New York.
- Lee, M., Hong, K., Kajiuchi, T., & Yang, J. (2014). Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 16.

Lenntech. (15 de agosto de 2018). *Water treatment solutions*. Obtenido de <http://www.lenntech.com/espanol/tablapeiodica//Ag.htm>.

Martins, R., Pardo, R., & Boaventura, R. (2015). Cadmium (II) and Zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *water Research*, 38.

MINAM. (01 de noviembre de 2018). *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes Recurso agua*. Obtenido de <http://cdam.minam.gob.pe/publielectro/calidad%20ambiental/normasrecursoagua.pdf>

Okeola, F., & Odebunmi, E. (2012). *Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Agrowastes. Advances in Natural and Applied Sciences*,.

Pethkar, A., & Paknikar, K. (2013). *Thiosulphate biodegradation-silver biosorption process for the treatment of photofilm processing wastewater Process Biochem*. Norwich: The Book Hive.

Prabu, K., & Natarajan, E. (2012). Isolation and FTIR spectroscopy characterization of chitin from local sources. *Advances in Applied Science Research*, 12.

Quintelas, C., & Tavares, T. (2013). *Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, Biotechnology Letters*.

Reyes, I. (2014). *Adsorción de cobre, hierro y mercurio empleando Chondracanthus chamissoi*. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo.

Schiewer, S., & Volesky, B. (2015). Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology*, 12.

- Siccha, A. (2013). *Eficacia de la biosorción de plomo mediante cochayuyo pre-tratado*.
Callao: Facultad de Ciencias de la Salud, Escuela Profesional de Enfermería.
Universidad Nacional del Callao.
- SPMPE. (14 de noviembre de 2017). *Informe de Sociedad Nacional de Minería Petróleo y
Energía*. Obtenido de <https://www.snmpe.org.pe/>
- Tapia, H., Muñoz, J., Torres, D., & Yarango, R. (2014). *Biosorción de Pb(II) por cascara
de naranja, Citrus Cinesis, Modificada*. Lima: Departamento de fisicoquímica.
Facultad de Química e ingeniería Química, UNMSM.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serrarlos, J. (2014). Removal
of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water
Research*.
- Volesky, B., & Holan, Z. (2015). *Biosorption of heavy-metals. Biotechnology Progress*.
- Wade, J. (2013). *Química orgánica*. México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Williams, C., Aderhold, D., & Edyvean, R. (2013). *Comparison between biosorbents for
removal of metal ions from aqueous solutions. Water Research 32*. Portugal: Óbidos.
- Wood, C., Playle, R., & Hogstrand, C. (2015). *Physiology and modeling of mechanisms of
silver uptake and toxicity in fish. Environ. Toxicol. Chem.* Madrid: Atelier.

APÉNDICE

Apéndice I: Resultados de las pruebas de reducción de plata

Tabla 7

Resultados de la concentración de plata después de realizar los ensayos ($C_i = 14.01$ ppm)

		pH					
		2		4		6	
40		7.15		1.62		4.49	
		6.98	7.12	1.56	1.60	4.41	4.46
		7.22		1.61		4.47	
80		4.78		0.45		2.76	
		4.82	4.86	0.53	0.52	2.68	2.72
		4.98		0.58		2.71	
120		5.68		2.39		3.92	
		5.91	5.80	2.46	2.41	3.87	3.88
		5.81		2.38		3.85	

Se aplicó la siguiente fórmula, a los datos de las concentraciones encontradas en las muestras de la solución de estudio, después del proceso con biopolímero, a fin de obtener valores de los porcentajes de eficiencia de reducción.

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

η = porcentaje de reducción de plata (%).

C_i = concentración inicial de la solución.

C_f = concentración final de la solución.

Ejemplo de cálculo:

C_i = 14.01 ppm

C_f = 7.15 ppm

$$\eta = \frac{14.01 - 7.12}{14.01} \times 100$$

$$\eta = 49.2 \%$$

De la misma manera se procedió al cálculo de todos los porcentajes de reducción de plata a partir de los datos promedio de las concentraciones finales tal como se muestra a continuación

Tabla 8

Tabla resumen del Porcentaje (%) de reducción de plata de aguas del Río Grande por la influencia del tiempo de residencia y pH

		pH					
		2		4		6	
Tiempo de residencia (minutos)		48.97		88.44		67.95	
	40	50.18	49.20	88.87	88.60	68.52	68.20
		48.46		88.50		68.13	
		65.88		96.79		80.30	
	80	65.60	65.30	96.22	96.30	80.87	80.60
		64.42		95.90		80.63	
		59.46		82.94		72.02	
	120	57.82	58.60	82.44	82.80	72.38	72.30
		58.53		83.02		72.50	

Procesamiento estadístico de datos

1. Cálculos para el análisis de varianza (ANOVA)

Permite determinar si las medias de cada nivel o tratamiento son estadísticamente diferentes. Para su determinación se procedió como se indica a continuación.

1.1. Datos previos

1.1.1. Planteamiento de hipótesis

Hipótesis Nula ($T H_0$): A medida que aumenta el tiempo de residencia, no afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

Hipótesis Alternativa ($T H_1$): A medida que aumenta el tiempo de residencia, afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

Hipótesis Nula ($T H_0$): A medida que aumenta el pH, no afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

Hipótesis Alternativa (βH_1): A medida que aumenta el pH, afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

Hipótesis Nula ($T\beta H_0$): A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta el pH, no afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

Hipótesis Alternativa ($T\beta H_1$): A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta el pH, afecta el incremento de la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande.

1.1.2. Nivel de significancia

En ingeniería se trabaja con un 95 % de confianza ($\alpha=0.05$).

1.1.3. Criterio de rechazo

Se rechaza la hipótesis nula (H_0) si $F_0 > F_{\alpha, v_1, v_2}$, donde el F_0 se obtiene experimentalmente y el F_{α, v_1, v_2} se obtiene de tablas (ver anexo 2).

Tabla 9

Cuadro resumen del análisis de varianza para la reducción de plata de aguas proveniente del Río Grande

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F_0	$F_{\alpha, v1, v2}$
Tratamiento A (Tiempo de residencia)	2.0	5.6612	2.8306	490.6646	3.55
Tratamiento B (pH)	2.0	87.8335	43.9168	7612.6050	3.55
Interacción AB	4.0	12.1433	3.0358	526.2362	2.93
Error	18.0	0.1038	0.0058		
Total	26.0	105.7419			

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de plata por la influencia del tiempo de residencia y el $F_0 = 490.66$ es mayor a $F_{0.05, 2, 18} = 3.55$, obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alternativa. Esto indica, por lo tanto, que la influencia del tiempo de residencia si afecta significativamente en la reducción de plata.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de plata con la influencia del pH y el $F_0 = 7612.60$ es mayor a $F_{0.05, 2, 18} = 3.55$, obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alternativa. Esto indica, por lo tanto, que la influencia del pH si afecta significativamente en la reducción de plata.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de plata con la influencia del tiempo de residencia y pH y el $F_0 = 526.24$ es mayor a $F_{0.05, 2.18} = 2.93$, obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alternativa. Esto indica, por lo tanto, que el tiempo de residencia y el pH si afectan significativamente en la reducción de plata.

ANEXOS

ANEXO N° 1. Recolección de muestra de campo



Figura 9. Imagen satelital del recorrido del Río Grande y su vinculación con la actividad minera, y la ciudad de Cajamarca.



Figura 10. Punto de monitoreo en quebrada Corral Blanco-Coremayo.



Figura 11. Instrumentos para monitoreo de agua.



Figura 12. Punto de monitoreo después de la unión de las quebradas Encajón y Quishuar Corral.



Figura 13. Recojo y codificación de muestras.

ANEXO N° 2. Procedimientos en el laboratorio



Figura 14. Muestra de *Litopenaeus vannamei* (langostino blanco).



Figura 15. Proceso de secado a 120 °C



Figura 16. Molienda de la muestra



Figura 17. Extracción del quitosano



Figura 18. Muestra de quitosano obtenida.



Figura 19. Proceso de agitación y medición de pH.

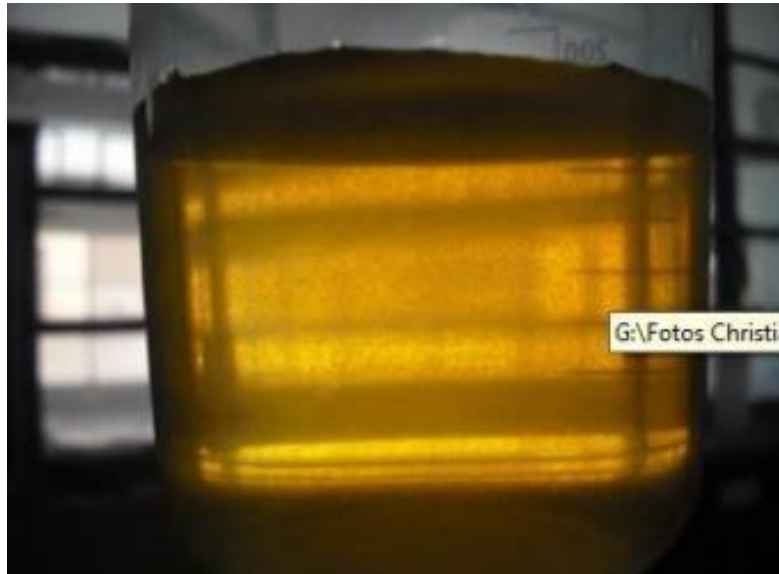


Figura 20. Flóculos en suspensión formados por la acción del quitosano



Figura 21. Filtrado de la muestra de aguas del Río Grande

Tabla 10

Definición operacional de las variables

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensión	Indicador
VI Tiempo de residencia	“Tiempo requerido para que un determinado material complete su ciclo de ingreso, permanencia y egreso en un medio permeable” (Siccha, 2013)	Periodo que la	40	Minutos
		solución	80	Minutos
		permanece en estudio.	120	minutos
VI pH	“El pH indica la concentración de iones de hidrógeno presentes en determinadas disoluciones.” (Binti, 2014)	Medida de	2	Unidades
		acidez o	4	unidades
		alcalinidad de una disolución.	6	Unidades
VD Porcentaje de reducción de plata	“concentración cuantitativa del elemento metálico dentro de la solución investigada y/o analizada” (Reyes, 2014)	Cantidad en porcentaje de plata presente en la solución a analizar	Reducción	%

ANEXO N° 3: Cuadro estadístico de datos

Tabla 11

Puntos porcentuales de distribución

$V_2 \backslash V_1$	Grados de libertad del numerador (V_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	inf.
2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
4	10.73	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
5	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
6	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
7	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
8	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
9	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
10	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
11	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
12	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.52	2.49	2.45	2.40
13	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
14	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
15	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
16	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
17	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
18	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
19	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
20	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
21	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
22	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
23	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
24	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
25	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
26	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
27	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
28	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
29	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
30	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
40	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
60	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
120	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
Inf.	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
Inf.	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.85	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00