

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Adsorción de metales pesados mediante
biocompositos con base en quitina de diferentes
grados de acetilación.**

Tesis que presenta

Mayra Lorena Rodríguez Martínez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias Ambientales

Codirectores de la Tesis:

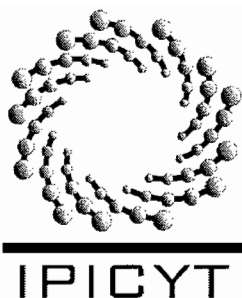
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Dr. José René Rangel Méndez

Asesor

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

San Luis Potosí, S.L.P. 28 de enero 2011



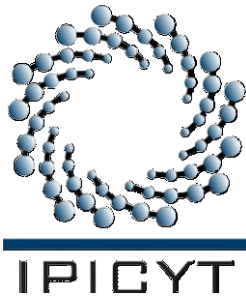
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Adsorción de metales pesados mediante biocompositos con base en quitosano de diferentes grados de acetilación**” presentada para obtener el Grado de de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Mayra Lorena Rodríguez Martínez** y aprobada el **28 de enero de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Codirector de la tesis

Dr. José René Rangel Méndez
Codirector de la tesis

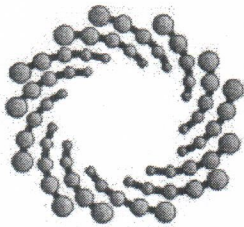
Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Asesor de la tesis



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de la División de Ciencias Ambientales y LAMBAMA del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Vladimir Alonso Escobar Barrios y José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**221809**) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 044 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 28 días del mes de enero del año 2011, se reunió a las 18:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

Dr. José René Rangel Méndez

Presidente

Secretario

Sinodal

IPICYT

UASLP

IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Mayra Lorena Rodríguez Martínez

sobre la Tesis intitulada:

Adsorción de metales pesados mediante biocompositos con base en quitina de diferentes grados de acetilación

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez


Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 19:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 28 días del mes de enero de 2011.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares



Dedicatorias

A Dios, por darme fuerzas para seguir adelante, por ayudarme a ser paciente en los momentos difíciles.

A mis padres, Laura y Salvador, a mis hermanos, Salvador, Arnold y René, por su amor y por el apoyo incondicional que siempre me han brindado.

A mi novio, Bryan, por su amor, por su paciencia y comprensión todo este tiempo.

A mis tíos, por su cariño y por su confianza en mí.

A mis maestros por todo lo que me han enseñado, por su paciencia y por confiar en mí.

A mis compañeros y amigos por todo lo que hemos compartido durante este tiempo.

Agradecimientos

Al Dr. Vladimir A. Escobar Barrios, por su amistad, por su apoyo, por sus invaluable consejos y por su confianza.

Al Dr. J. René Rangel Méndez, por sus consejos, por compartir sus conocimientos, por su apoyo y por su amistad.

A la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores, por sus comentarios y por su amistad.

A los M.C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez, Guillermo Vidriales Escobar, Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez, Ma. del Carmen Rocha Medina y Juan Pablo Rodas Ortíz, por el apoyo técnico brindado en el laboratorio.

Contenido

PORTADA	i
CARTA DE APROBACIÓN DE TESIS	ii
ACTA DE EXAMEN DE GRADO	iii
CREDITOS INSTITUCIONALES	iv
DEDICATORIAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
CONTENIDO	vii
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
ÍNDICE	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	
2.1 Proceso de Adsorción	3
2.2 Quitina	6
2.3 Quitosano	8
2.4 Biocompositos	10
2.5 Contaminantes	11
2.5.1 Cadmio	14
2.5.2 Plomo	16
2.6 Diseño de experimentos	18
3 JUSTIFICACIÓN	21
4 OBJETIVOS	
4.1 Objetivo general	22
4.2 Objetivos específicos	22
5 HIPÓTESIS	22
6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
6.1 Reactivos y equipo	23

6.1.1	Reactivos y soluciones valoradas	23
6.1.2	Equipo analítico	24
6.2	Diseño de experimentos	24
6.3	Extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón	25
6.3.1	Desproteínización	25
6.3.2	Desmineralización	26
6.4	Obtención de quitosano con distintos grados de desacetilación	27
6.5	Caracterización de quitina y quitosano	29
6.5.1	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	29
6.5.2	Valoración potenciométrica	31
6.6	Síntesis de Biocompositos	33
6.7	Pruebas de adsorción de Cd y Pb en lote	34
6.8	Desorción de los biocompositos saturados con cadmio y plomo	35
6.9	Punto de carga cero	36
6.10	Estabilidad química	36
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
7.1	Diseño de experimentos	38
7.1.1	Diseño de experimentos para extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón.	38
7.1.2	Diseño de experimentos para la obtención de quitosano con diferentes grados de acetilación.	43
7.2	Extracción de quitina	46
7.3	Obtención de quitosano con diferentes grados de acetilación.	48
7.4	Caracterización de quitina y quitosano	50
7.4.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	50
7.4.2	Valoración potenciométrica	52

7.5 Síntesis de biocompositos	55
7.6 Punto de carga cero	60
7.7 Estabilidad química	61
7.8 Pruebas de adsorción de cadmio y plomo en lote	63
7.9 Desorción de biocompositos saturados con cadmio y plomo	78
7.10 Comparación de la capacidad de adsorción con otros materiales	80
7 CONCLUSIONES	82
8 PERSPECTIVAS	84
9 PRESENTACIÓN EN CONGRESOS	85
10 BIBLIOGRAFÍA	86

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Principales usos de la quitina.	8
Tabla 2. Diferentes tipos de soportes para quitina y quitosano.	10
Tabla 3. Efectos cancerígenos y no cancerígenos de algunas sustancias.	13
Tabla 4. Marca y pureza de reactivos.	23
Tabla 5. Instrumentos y equipos.	24
Tabla 6. Diseño experimental para la extracción de quitina.	27
Tabla 7. Diseño experimental para el proceso de desacetilación.	28
Tabla 8. Composición óptima para síntesis de biocompositos.	33
Tabla 9. Variables del diseño de experimentos para extracción de quitina.	38
Tabla 10. Variables del diseño de experimentos para el proceso de desacetilación.	43
Tabla 11. Resultados del diseño experimental para la extracción de quitina.	46
Tabla 12. Resultados del diseño de experimentos para el proceso de desacetilación.	48
Tabla 13. Grado de acetilación determinado por espectroscopía FT-IR para las muestras de quitina C y D.	50
Tabla 14. Grado de acetilación teórico y experimental de las muestras A y B de quitosano y porcentaje de error obtenido mediante valoración potenciométrica.	54
Tabla 15. Grado de acetilación de los biocompositos producidos.	59
Tabla 16. Punto de carga cero del poliuretano, de los biopolímeros, y de los biocompositos.	60
Tabla 17. Parámetros de ajuste de las isotermas de Langmuir y Freundlich.	70

Tabla 18.	Capacidad de adsorción de cadmio y plomo para los biocompositos y biopolímeros a una concentración en el equilibrio de 40 mg/L y diferente pH y 25 °C.	71
Tabla 19.	Comparación de la capacidad de adsorción de Cd del biocomposito a base de quitina con diferentes materiales a una concentración en el equilibrio 40 mg/L, pH 7 y 25°C.	81
Tabla 20.	Comparación de la capacidad de adsorción de Pb del biocomposito a base de quitina con diferentes materiales a una concentración en el equilibrio de 0.2 mg/L, pH 4 y 25°C.	81

Lista de figuras

	Pagina
Figura 1. Estructura química de la quitina	7
Figura 2. Estructura química del quitosano	8
Figura 3. Diagrama de especiación de Cd ²⁺ a concentración de 12 µM en función del pH.	14
Figura 4. Diagrama de especiación de Pb ²⁺ a concentración de 10 µM en función del pH.	17
Figura 5. Efecto de la concentración de hidróxido de sodio, tiempo, temperatura y la relación masa-volumen en el proceso de desproteinización de cáscaras de camarón.	39
Figura 6. Efecto de la interacción de los factores en el proceso de desproteinización.	40
Figura 7. Efecto de la concentración de ácido clorhídrico, tiempo, temperatura y relación masa volumen en el proceso de desmineralización.	41
Figura 8. Efectos de las interacciones de la concentración de ácido clorhídrico, tiempo, temperatura y relación masa-volumen en el proceso de desmineralización.	42
Figura 9. Efecto de la concentración de hidróxido de sodio, tiempo, temperatura y relación masa volumen en el proceso de desacetilación.	44
Figura 10. Efecto de la interacción de los factores en el proceso de desacetilación.	45
Figura 11. Avance del grado de acetilación en función del tiempo de reacción, para los experimentos 9 y 16.	47
Figura 12. Reacción de desacetilación.	49
Figura 13. Espectros de las muestras de C, D, Q98 y Q70.	51
Figura 14. Curva de valoración potenciométrica para la muestra A.	52
Figura 15. Curva de valoración potenciométrica para la muestra B.	53

Figura 16.	Curva de valoración potenciométrica para la muestra obtenida del experimento 4.	54
Figura 17.	Curva de valoración potenciométrica para la muestra obtenida del experimento 12.	55
Figura 18.	Reacción de polimerización del poliuretano.	56
Figura 19.	Reacción del poliuretano con agua.	56
Figura 20.	Posibles interacciones del poliuretano con la quitina.	57
Figura 21.	Posibles interacciones del quitosano con poliuretano.	58
Figura 22.	Estabilidad química de los biopolímeros a pH 4 y 7	61
Figura 23.	Estabilidad química de los biocompositos a pH 4, 5 y 7	62
Figura 24.	Isotermas de adsorción de cadmio a pH 4 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.	63
Figura 25.	Isotermas de adsorción de cadmio a pH 4 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.	64
Figura 26.	Isotermas de adsorción de cadmio a pH 5 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.	65
Figura 27.	Isotermas de adsorción de cadmio a pH 7 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.	66
Figura 28.	Isotermas de adsorción de cadmio a pH 7 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.	67
Figura 29.	Isotermas de adsorción de plomo a pH 4 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.	68
Figura 30.	Isotermas de adsorción de plomo a pH 4 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.	69
Figura 31.	Espectros de los biopolímeros de quitina y quitosano después de la adsorción de Cd a pH 4.	72
Figura 32.	Espectros de los biocompositos a base de quitina (BQ98) o quitosano (BQ10) después de la adsorción de Cd a pH 4.	73
Figura 33.	Espectros de los biopolímeros de quitina y quitosano después de la adsorción de Pb a pH 4.	74

Figura 34.	Espectros de los biocompositos a base de quitina (BQ98) o quitosano (BQ10) después de la adsorción de Pb a pH 4.	75
Figura 35.	Posibles mecanismos de adsorción de cadmio en el biocomposito a base de quitina (BQ98) a pH 7	76
Figura 36.	Posibles mecanismos de adsorción de cadmio en el biocomposito a base de quitosano (BQ10) a pH 7.	77
Figura 37.	Posibles mecanismos de adsorción de plomo en biocomposito a base de quitina (BQ98) a pH 4	77
Figura 38.	Posibles mecanismos de adsorción de plomo en biocomposito a base de quitosano (BQ10) a pH 4.	78
Figura 39.	Porcentaje de desorción de cadmio en agua y EDTA a diferentes valores de pH.	79
Figura 40.	Posibles mecanismos de desorción de cadmio y plomo con EDTA.	80

Resumen

Adsorción de metales pesados mediante biocompositos con base en quitosano de diferentes grados de acetilación.

La quitina es un biopolímero muy abundante en la naturaleza, solamente superado por la celulosa, se puede extraer de exoesqueletos de crustáceos, como son las cáscaras de camarón, mediante la desproteinización y desmineralización de éstas. El quitosano es el principal derivado de la quitina, y se obtiene de la desacetilación de ésta. Estos biopolímeros se han usado en el tratamiento de agua como coagulante-floculante, en tratamiento de colorantes, en alimentos, en cosméticos y medicamentos. Los grupos funcionales distintivos de la quitina y el quitosano son los grupos acetilamida y amino, respectivamente, los cuales se encuentran en diferente proporción según el grado de acetilación de los biopolímeros. Además en su estructura existen grupos hidroxilos, estos tres grupos funcionales tienen pares de electrones que pueden participar en procesos de adsorción de metales pesados como Cd^{2+} y Pb^{2+} , que son contaminantes que se encuentran en efluentes debido a las actividades antropogénicas o por medios naturales. El quitosano es soluble a pH ácido, por lo que es necesario soportarlo sobre una matriz polimérica para mejorar sus propiedades mecánicas y darle una posible aplicación en efluentes para la adsorción de metales pesados.

En el presente trabajo, se evalúa el efecto del grado de desacetilación de quitinas soportadas en matrices de poliuretano, en la capacidad de adsorción de los metales pesados señalados.

Los resultados mostraron que la disolución de los biocompositos es 50% menos que la de los biopolímeros (quitina y quitosano), y que el biocomposito a base de quitina (BQ98) tiene mayor capacidad de adsorción de plomo (21 $\text{mg/g}_{\text{material}}$) que de cadmio (2.9 $\text{mg/g}_{\text{material}}$) a pH 4, 25°C y una concentración en el equilibrio de 40 mg/L . El porcentaje de desorción de cadmio en presencia de EDTA a pH 7 fue del 80 %, mientras que para plomo es de 10 %. La capacidad de adsorción de Cd y Pb en solución acuosa se incrementa al aumentar el °DA de los biopolímeros y al soportarlos en una matriz polimérica de poliuretano.

Abstract

Adsorption of heavy metals by biocomposites based on chitosan the different acetylation degrees.

Chitin is the second abundant biopolymer in nature, being the cellulose the most abundant, and it can be extracted from crustacean exoskeleton, for example from shrimp skeleton; by de-proteinization and de-mineralization process. Chitosan is the main derivative from chitin and it is obtained by desacetylation of chitin. Such biopolymers have been used in water treatment as coagulant- flocculant agents, in dyes treatment, in food industry, cosmetics and drugs. The distinctive functional groups of chitin and chitosan are acetylamide and amine, respectively; which are present in different ratios, according with the acetylation degree of biopolymers. In addition, there are hydroxyl groups, which along with the aforementioned functional groups have pairs of electrons that can participate in the adsorption processes of heavy metals like Cd^{2+} and Pb^{2+} , which are contaminants that are found in effluents due to anthropogenic or natural media. Chitosan is soluble at acid pH, therefore it is necessary to support it onto a polymeric matrix, which imparts to it a better mechanical resistance. The latest allows to use biocomposites in water treatment units to remove heavy metals.

In the present work, the effect of the desacetylation degree of chitin or chitosan supported on a polymeric matrix is evaluated on the adsorption of the heavy metals already mentioned.

The results showed that the dissolution of the biocomposite is 50% less than that of biopolymers (chitin and chitosan), and that the chitin-based biocomposite (BQ98) has higher adsorption capacity of lead ($21 \text{ mg} / \text{g}_{\text{material}}$) than cadmium ($2.9 \text{ mg} / \text{g}_{\text{material}}$) at pH 4, 25°C and a concentration on the balance of $40 \text{ mg} / \text{L}$. The percentage of desorption of cadmium in the presence of EDTA at pH 7 was 80%, while for lead is 10%. The adsorption capacity of Cd and Pb in aqueous solution increases with the $^\circ \text{DA}$ biopolymers and to support them in a polymer matrix of polyurethane.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema que en la actualidad ha tomado gran importancia, ya que cada vez es más difícil extraerla y tratarla debido a la gran diversidad de contaminantes que se vierten diariamente en fuentes subterráneas y superficiales, por medios antropogénicos, debido a la actividad industrial, minera, agrícola, por uso doméstico, así como por medios naturales debido a la composición del subsuelo [1].

Dentro de los principales contaminantes presentes en el agua se encuentran agentes biológicos, sustancias orgánicas e inorgánicas; dentro de esta última se encuentran los metales pesados como cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel y zinc, los cuales afectan la vida acuática, terrestre y causan graves problemas a la salud del hombre como osteoporosis, saturnismo, enfermedades renales, entre otros.

Los procesos convencionales para tratar aguas residuales y dulces (provenientes de pozos, lagos, ríos, etc.) son tratamientos biológicos, precipitación química, deposición electroquímica, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración y adsorción. Los últimos tres procesos utilizan materiales especiales como membranas de separación, resinas de intercambio y materiales adsorbentes que pueden ser polímeros naturales (biopolímeros), sintéticos o una mezcla de ambos. El proceso de adsorción es uno de los más empleados en la actualidad debido a su bajo costo y a su alta eficiencia. Hay muchos estudios acerca de los diferentes tipos de adsorbentes y de su capacidad de remoción de contaminantes [2].

Los principales materiales usados en el proceso de adsorción son sílica gel, zeolitas, carbón activado, alúmina, diatomita, residuos agrícolas, arcillas, turba, óxidos metálicos, quitina y quitosano [3].

La quitina y quitosano son biopolímeros muy abundantes en la naturaleza, solamente superados por la celulosa. Estudios previos han demostrado que tienen una buena capacidad de adsorción de metales pesados como cadmio, cobre, cromo, plomo, zinc y de aniones como flúor, debido a los grupos funcionales que tiene en su estructura [4,5].

La quitina y el quitosano se han usado como coagulante-floculante y como membranas para tratamiento de agua, y cuando estos biopolímeros se entrecruzan con alginato se han utilizado como biopelículas y biocomposito [4,6].

Los biocompositos se pueden sintetizar a partir de un biopolímero y de una matriz polimérica, y debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, éstos se pueden utilizar en el tratamiento de agua. En el caso de biocompositos con base en quitina y/o el quitosano, el efecto del grado de acetilación de éstos, en el proceso de adsorción de cadmio y plomo, no se ha estudiado de manera sistemática.

En el presente trabajo se investigó el efecto del grado de acetilación de la quitina o quitosano, contenido en una matriz polimérica de poliuretano, sobre la capacidad de adsorción de cadmio y plomo en fase acuosa, a diferentes concentraciones de contaminante y diferentes valores de pH.

Asimismo, se propone un mecanismo de acción de dichos biopolímeros.

2. ANTECEDENTES

2.1 Procesos de Adsorción.

La adsorción es un fenómeno superficial, y se entiende como una operación de transferencia de masa en la cual las sustancias presentes en la fase líquida son adsorbidas o acumuladas en la fase sólida y por lo tanto eliminadas de la fase líquida. Las partículas que se adsorben se denominan adsorbatos y la fase donde ocurre la adsorción se llama adsorbente [16].

Existen dos tipos diferentes de adsorción los cuales se distinguen por la naturaleza de las fuerzas que actúan entre la superficie del adsorbente y el adsorbato.

Fisisorción: En la adsorción física el mecanismo de retención es solo mediante atracciones electrostáticas o fuerzas de Van der Waals, y se libera una cantidad de calor conocida como calor de adsorción (10-20 KJ/mol), este proceso tiene una velocidad de adsorción rápida y promueve la acumulación de múltiples capas de adsorbato sobre el adsorbente y ésta puede ser reversible [17].

Quimisorción: La adsorción química es cuando se forman enlaces entre el adsorbato y los grupos funcionales del adsorbente, esto justifica la liberación de energía conocida como calor de reacción (40-400 KJ/mol). Además requiere de una cierta energía de activación y por ende la velocidad de adsorción es lenta por lo que solo tiende a formar monocapas, otro tipo de quimisorción se puede ser llevar cuando ocurre un intercambio iónico y generalmente estos procesos de adsorción son irreversibles [17].

Existen diversos factores que influyen en el proceso de adsorción como son solubilidad del biosorbente, el tipo y número de grupos funcionales que contiene y su disponibilidad. Además, se deben conocer las condiciones de pH, temperatura, concentración de contaminante, relación masa-volumen para determinar la capacidad de adsorción de los materiales a estudiar.

Se han hecho estudios sobre la capacidad de adsorción de metales pesados en quitina y quitosano y se ha visto que es adecuada [18]. Se ha reportado que los

grupos funcionales amino actúan como ligandos frente a los metales, por lo cual es posible retenerlos [2].

La bioadsorción es un proceso mediante el cual un material de origen biológico, llamado bioadsorbente, retiene especies contaminantes denominadas adsorbatos, frecuentemente constituyentes de una fase líquida. Los factores que afectan el proceso de bioadsorción son la naturaleza del material adsorbente, los grupos funcionales, el área superficial del adsorbente, la solubilidad, y el tamaño de partícula del adsorbato.

La isoterma de adsorción es un ajuste matemático ampliamente usado para representar el equilibrio de un sistema de adsorción y pueden ser explicados mediante modelos de tales como el modelo de Langmuir, Freundlich Tempkin y Brunauer-Emmett-Teller (BET) que se describen a continuación.

La isoterma de Langmuir fue la primera ecuación teórica desarrollada, asume energías uniformes de adsorción sobre una superficie y toma las siguientes consideraciones:

- 1) El adsorbato se une a la superficie del adsorbente en sitios definidos, llamados sitios activos.
- 2) En cada sitio activo sólo puede unirse una molécula de adsorbato.
- 3) La energía que se requiere para adsorber una molécula en un sitio activo es la misma en todos los sitios y es independiente de la presencia de otra molécula adyacente en la superficie del material.

El modelo de Langmuir describe un proceso de adsorción ideal, por lo que asume que la superficie del adsorbente es lisa y homogénea, y la ecuación que desarrolló se expresa en términos de acumulación de masa del adsorbato sobre el adsorbente como se muestra a continuación:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde:

q: Cantidad de adsorbato por unidad de masa del adsorbente (mg adsorbato/g adsorbente)

q_m: Cantidad de adsorbato cuando se ha formado la monocapa (mg adsorbato/g adsorbente)

C_e: Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

K: Constante de adsorción de Langmuir y se relaciona con la entalpía de adsorción (L/mg)

El modelo de Freundlich, originalmente fue propuesto como una ecuación empírica y se utiliza para describir los datos de adsorbentes heterogéneos ó sistemas no ideales [17]. Este modelo está representado por una ecuación exponencial, y por lo tanto asume que conforme la concentración del adsorbato aumenta, la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente también se incrementa.

- 1) La cobertura no tiende a un valor constante. al incrementar la concentración final del adsorbato.
- 2) La energía de los sitios de adsorción es esencialmente de tipo exponencial.
- 3) La tasa de adsorción/desorción varía con la energía de cada sitio.

Esta isoterma no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias.

Este modelo se representa con siguiente ecuación:

$$q = KC_e^{1/n} \text{ (Ecuación 2)}$$

Donde:

q: Cantidad de adsorbato por unidad de masa del adsorbente (mg adsorbato/g adsorbente)

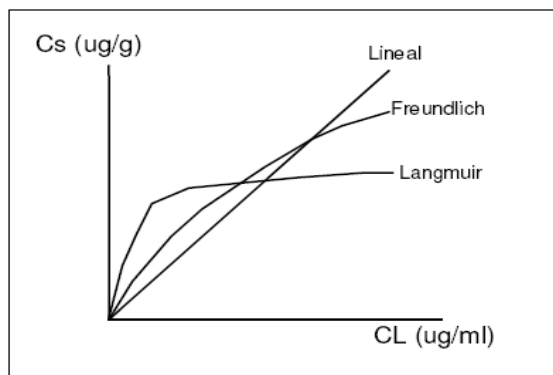
C_e: Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

K: Parámetro de Freundlich de la capacidad de adsorción, (mg/g) (L/mg)^{1/n}

1/n: Parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción, sin unidades.

En ocasiones los datos de adsorción muestran un comportamiento lineal y estos datos se pueden representar matemáticamente mediante el modelo de la isoterma lineal de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q = KC_e \text{ (Ecuación 3)}$$



Representación grafica de las isoterma lineal, de Langmuir y de Freundlich:

Donde:

q: Cantidad de adsorbato por unidad de masa del adsorbente (mg adsorbato/g adsorbente)

C_e: Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

K: Constante de la capacidad de adsorción, (mg/g) (L/mg)

A continuación se mencionan algunos materiales que se han usado para adsorber contaminantes en fase acuosa.

2.2 Quitina

La quitina es el componente orgánico más abundante en la estructura esquelética de muchas de las clases que conforman el grupo de los invertebrados, como los artrópodos, los moluscos, los anélidos y los celenterios, se encuentra además en algunos hongos ascomicetos, cigomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos, y en algas como las diatomeas [1]. Es el segundo polímero más abundante en la naturaleza solamente superado por la celulosa. Es un polímero de alto peso molecular, no tóxico, con propiedades anti fúngicas y biodegradable y su nombre químico es poli [β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucipirinoso].

En la actualidad, se extrae principalmente de exoesqueletos de crustáceos mediante un tratamiento de desproteinización alcalina y un tratamiento de desmineralización acida, donde se eliminan las proteínas y el carbonato de calcio, respectivamente.

Se han encontrado tres formas polimórficas de la quitina denominadas α , β y γ . La diferencia entre ellas está en la disposición de las cadenas de la región cristalina. Así, en la α -quitina, se presenta en disposición antiparalela; en la β -quitina se presentan paralelas; en tanto que en la γ -quitina, se encuentran dos cadenas paralelas en un sentido y la siguiente en el sentido opuesto. La α -quitina es la más abundante, y la β -quitina y la γ -quitina se encuentra en pequeñas proporciones. La α -quitina está asociada a zonas de alta dureza como la cutícula de artrópodos y justifican su asociación con las proteínas esclerotizadas y carbonatos. Además es la forma más estable, y es un material insoluble en la mayoría de los disolventes. La estructura molecular de la quitina se puede ver en la Figura 1 [2].

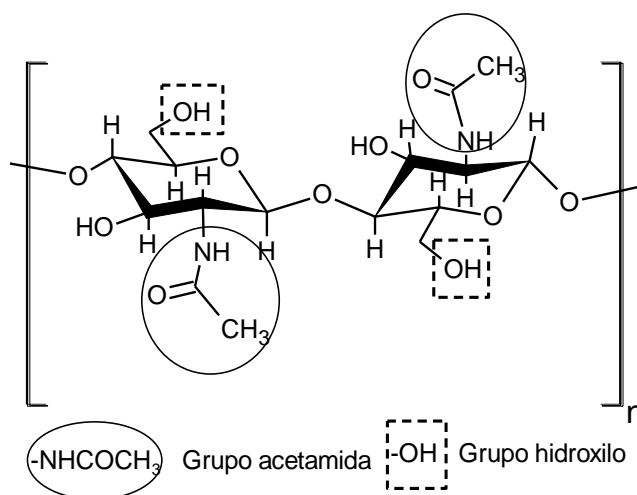


Figura 1. Estructura química de la quitina

La Figura 1 muestra la estructura química de la quitina y sus grupos funcionales, hidroxilo y acetilamida, los cuales tienen pares de electrones libres y juegan un papel importante en el proceso de adsorción.

Por otro lado, los principales usos que se han dado al momento a la quitina se muestran en la Tabla 1. [6]: La Tabla 1 muestra como la quitina se ha empleado en tratamiento de agua para remover metales pesados, materia orgánica, colorantes, pesticidas, fenoles, entre otras muchas aplicaciones que se le puede dar a este biopolímero.

Tabla 1. Principales usos de la quitina.

Campos de Aplicación	Usos
Tratamiento de aguas y efluentes industriales	Remoción de iones metálicos y pesticidas: remoción de fenoles, radioisótopos, PCBs y colorantes, recuperación de materiales sólidos de la industria alimenticia (proteínas, polisacáridos, etc.).
Fabricación de papel	Tratamiento de superficies, papel fotográfico.
Medicina	Gasas, algodón, contenedor artificial de sangre, control de colesterol, inhibidor tumoral, membranas, inhibición de placas dentarias, cicatrización de heridas, piel artificial, tratamientos de enfermedades óseas, lentes de contacto, membranas de diálisis, bolsas de sangre, anticoagulante.
Cosmética	Maquillaje, esmalte de uñas, loción de baño, cremas, dentífrico.
Biotecnología	Inmovilización de enzimas y células, separación de proteínas, cromatografía, recuperación celular.
Agricultura	Recubrimiento de semillas y frutas, (film), fertilizante, fungicida, antivirósico.
Alimenticia	Remoción de colorantes, conservantes, estabilizante de color, exaltador del sabor natural, preservador, antioxidante, emulsionante, aditivo de alimentos para animales.

2.3 Quitosano

El quitosano es el principal derivado de la quitina, su nombre químico es poli [β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopirinoso], se obtiene mediante la desacetilación termoalcalina parcial ó total de la quitina, donde sale el grupo acetilo permaneciendo los grupos amino en la misma posición [7]. En la Figura 2 se muestra la estructura del quitosano y sus grupos acetilamina, amino e hidroxilos [2].

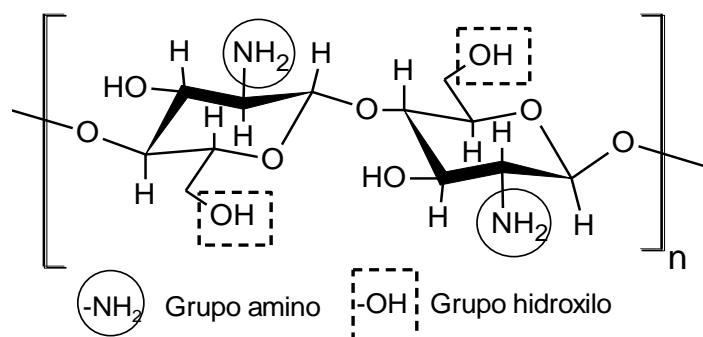


Figura 2. Estructura química del quitosano

La Figura 2 muestra los grupos funcionales del quitosano, amino e hidroxilo.

El quitosano es soluble en soluciones ácidas y se han encontrado las tres variantes cristalinas α , β y γ de acuerdo con la quitina de procedencia [8].

Dentro de los estudios que se han enfocado al tratamiento de efluentes por adsorción de metales pesados con biopolímeros tales como la quitina y el quitosano, Minimasawa y colaboradores (2004) han reportado un pH óptimo 6,7, en el cual la capacidad de adsorción es máxima para la adsorción de cadmio (II) sobre un quitosano comercial de Kimitu Chemical Industries (Japón) en agua desionizada a 25 °C [10], Lin Jin y Renbi Bai utilizaron un quitosano con 85 % de desacetilación y reportaron un pH óptimo de 6,6 para adsorber plomo (II) en agua desionizada a una temperatura de 25°C [11 y 12], además proponen el siguiente mecanismo de adsorción:



Donde R representa todos los otros componentes del quitosano excepto el grupo amino.

Otras investigaciones han demostrado que la formación del complejo quitosano-ión metálico ocurre primordialmente en los grupos amino que funcionan como ligandos [13 y 14]. El aumento de grupos amino en el quitosano incrementa la adsorción de iones metálicos. Por definición, un complejo quelante requiere la participación de dos o más grupos de la misma molécula. Por lo tanto, el ión metálico busca dos o más grupos aminos de una molécula de quitosano. Los grupos $-\text{NH}_2$ pueden venir de dos diferentes glucosaminas de la misma molécula, o de diferentes moléculas. El grupo $-\text{NH}_2$ en el quitosano funciona como sitio activo para la coordinación de éste con iones metálicos por que los pares de electrones del nitrógeno pueden establecer enlaces del tipo dativo con iones metálicos de transición tales como con el Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Por otro lado, el

quitosano también tiene otro sitio activo en donde puede ocurrir la adsorción, los grupos –OH, en donde se lleva a cabo la adsorción de iones metálicos [15].

2.4 Biocompositos

Se han estudiado diferentes tipos de bioadsorbentes y se han visto algunas ventajas en su aplicación como son su abundancia, el bajo costo, capacidad de adsorción competitivas y con posibilidad de aumentarla mediante diversos tratamientos y la posibilidad de regenerarlos incrementándose así el tiempo de vida útil. Sin embargo se han observado también cierto tipo de desventajas como descomposición del material en condiciones extremas de pH, limitación en la aplicación en columnas para el proceso en continuo, debido a que ocasiona taponamientos dentro de ésta.

Las desventajas antes mencionadas pueden ser corregidas al producir biocompositos a partir de un bioadsorbente y un soporte, este soporte puede ayudar a mejorar las propiedades físicas, mecánicas y químicas del bioadsorbente. El soporte generalmente es de origen sintético (orgánico o inorgánico). Se han estudiado diferentes soportes como son alginatos, pectinato de calcio, nanofibras, ácido itacónico (hidrogel), poliácido acrílico y prepolímero de poliuretano [9].

La aplicación de los bioadsorbentes como quitina y quitosano en forma de biocomposito mejora sus propiedades físico-químicas y facilita su aplicación en procesos de adsorción, tanto en lote como en continuo, de contaminantes en fase acuosa.

Se han hecho estudios sobre diferentes formas de soportar la quitina como se menciona a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2. Diferentes tipos de soportes para quitina y quitosano.

Biopolímero	Método de soporte	Medio de soporte	Contaminante a remover	Referencia
Quitosano	Entrecruzamiento	Tiourea/ glutaraldehído	Ag	[44]

Tabla 2. (Continuación)

Quitosano	Entrecruzamiento	Glutaraldehído	Cd	[45]
Quitosano	Entrecruzamiento	Silicato	Cd, Cr (III)	[46]
Quitina	Injertos	polivinilpirrolidona	Cd, Ni	[47]
Quitina	Entrecruzamiento	Tiourea / celulosa	Pb	[48]
Quitosano	Entrecruzamiento	EDGE*	Ag	[42]
Quitosano	Injertos	Poliacrilamida	Hg	[49]
Quitosano	Anclaje	Alúmina	As	[50]
Quitosano	Entrecruzamiento	Glicina	Au (III), Pt (IV), Pd (II)	[43]

*Etilen glicol diglicidil éter,

Se han hecho más estudios sobre como soportar quitosano debido a es más soluble en medios ácidos comparado con la quitina. Porque las condiciones de pH al que se encuentran disueltos la mayoría de metales pesados son ácidas. El medio de soporte debe de interaccionar solo con la superficie expuesta de la quitina o quitosano para permitir que el contaminante se difunda a entre las partículas de biopolímero, permitiendo que se lleve a cabo el proceso de adsorción, pero que a la vez le de soporte para evitar su disolución en el medio.

2.5 Contaminantes

La contaminación es la introducción de agentes biológicos, químicos o físicos a un medio al que no pertenecen o cualquier modificación indeseable de la composición natural de un medio como por ejemplo: agua, aire, suelos o alimentos. Existen varios tipos de contaminantes: biológicos, físicos y químicos.

Los agentes químicos representan el grupo de contaminantes más importante debido a su gran número y la omnipresencia en los campos laborales y en el medio ambiente.

Como agentes (o contaminantes) químicos se puede entender toda sustancia orgánica e inorgánica, natural o sintética que tiene probabilidades de lesionar la salud de las personas en alguna forma.

Los contaminantes químicos se pueden diferenciar según la siguiente clasificación:

- 1.- Asbestos, sílice y otros minerales
- 2.- Metales: plomo, mercurio y compuestos orgánicos de mercurio, cadmio, zinc, cromo y cobre (entre otros)
- 3.- Semimetales: arsénico, fósforo, selenio, telurio
- 4.- Otras sustancias y compuestos inorgánicos como: halógenos, azufre y compuestos de azufre, derivados del nitrógeno, cianuro, ácido cianhídrico, derivados cianohalogenados, entre otros.
- 5.- Compuestos orgánicos como: hidrocarburos (alifáticos, aromáticos, aromáticos policíclicos, halogenados), alcoholes, aldehídos, glicoles, cetonas, esterres, éteres, ácidos orgánicos

Los efectos tóxicos pueden variar desde las reacciones alérgicas más o menos leves hasta la muerte, con todo tipo de enfermedad o daño temporal o permanente en el entremedio.

Las fuentes de estas sustancias pueden ser naturales o artificiales.

Algunos yacimientos de minerales (o anomalías geoquímicas como zonas de alteración hidrotermal) pueden mostrar contenidos elevados de metales pesados y otros oligoelementos en el suelo y el agua alcanzando a veces valores que sobrepasan todas las normas permisibles.

Aparte de esto, los metales pesados tienen gran distribución y un amplio espectro de aplicaciones en industria. Los relaves que produce la minería contienen muchas veces metales pesados como plomo o mercurio.

En la Tabla 3 se describen algunos efectos nocivos de contaminantes comúnmente encontrados en agua, aire o suelo.

Tabla 3. Efectos cancerígenos y no cancerígenos de algunas sustancias.

Sustancia	Efectos no cancerígenos	Efectos cancerígenos
Plomo	Peso de nacimiento reducido, anemia, aumento de la tensión sanguínea, daños en el cerebro y riñones deterioro del IQ, disminución de la capacidad de aprendizaje	Tumores en el riñón (en animales de laboratorio)
Arsénico (por inhalación)	Daños en el hígado, fibrosis pulmonar, danos neurológicos	Cáncer del pulmón
Cadmio (por inhalación)	Daños en riñones, osteoporosis, anemia	Cáncer del pulmón (en animales de laboratorio)
Cromo (por inhalación)	Bronquitis, daños en hígado y riñones	Cáncer de pulmón
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Daños en el hígado, dermatitis	Cáncer de pulmón (por inhalación), estómago (por ingestión) y piel (por contacto epidérmico)
Benceno	Somnolencia, vértigo, dolores de cabeza, anemia, falta de inmunidad, fetotoxicidad	Leucemia
Compuestos orgánicos clorados	Daños en el hígado, efectos neurológicos (en animales de laboratorio)	Cáncer de hígado (en animales de laboratorio)

Para evitar los daños que ocasiona los diversos contaminantes se han creado normas que regulan la concentración de dichas sustancias en el suelo, aire, agua, alimentos, por ejemplo, la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994) establece que la concentración máxima permisible de cadmio y plomo en aguas para uso y consumo humano son de 0.005 y 0.01 mg/L respectivamente.

2.5.1 Cadmio

El cadmio es un elemento que está presente en la corteza terrestre. En su forma elemental es un metal color plateado. El cadmio tiene valencia (II) y normalmente se asocia con elementos tales como: oxígeno y azufre (en forma de sulfato y sulfuro), también se encuentra presente en pequeñas cantidades en minerales de zinc, plomo y cobre. Además posee una gran capacidad para formar complejos, especialmente con moléculas como: amoníaco, aminas, iones halogenuros y cianuros.

El catión Cd^{2+} es incoloro y sus iones complejos son poco estables, por ejemplo CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdBr_4^{2-} , CdI_4^- , CdNO_3^+ , CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

En solución el cadmio puede reaccionar con azufre, selenio, halógenos, plomo carbonatos, fosfatos, oxalatos, arseniatos y cianuros, dependiendo del pH puede precipitar como hidróxidos, en la Figura 3 se muestra el diagrama de especiación del cadmio (II) en solución acuosa, que se obtuvo mediante el software (Equilibrium Diagrams, MEDUSA), donde se puede observar que a pH mayores de 7.5 el cadmio precipita como hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$).

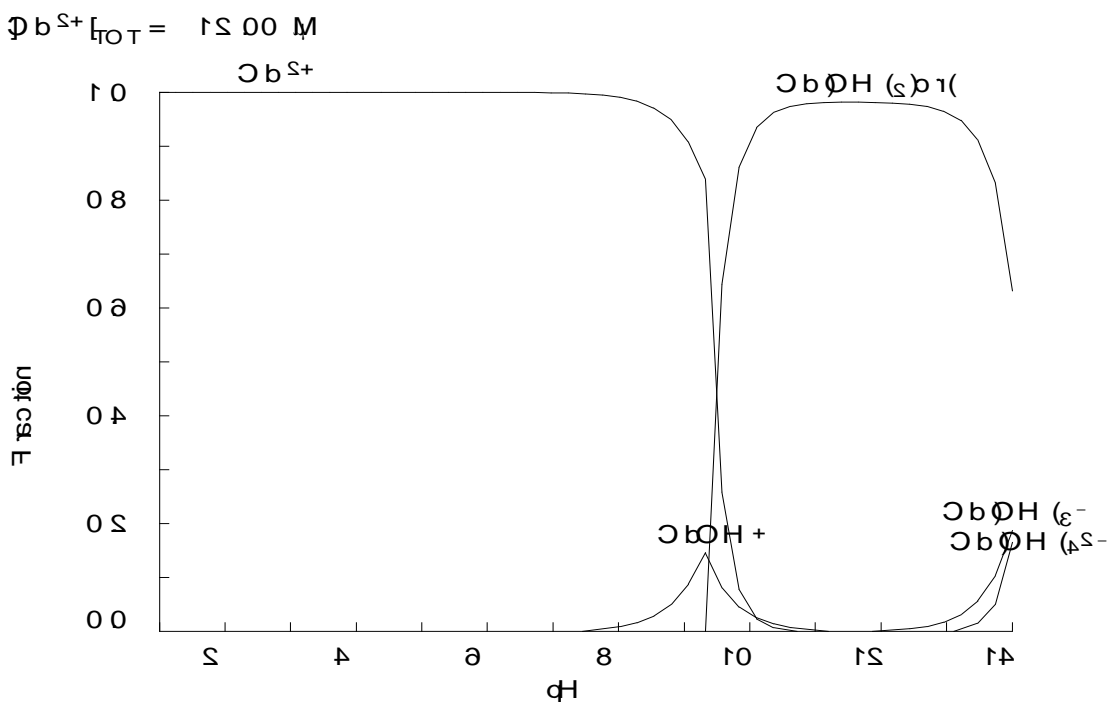


Figura 3. Diagrama de especiación de Cd^{2+} a concentración de $12 \mu\text{M}$ en función del pH.

El diagrama de especiación del Cd^{+2} nos indica que cuando se desee hacer experimentos con soluciones de Cd a concentraciones menores de 0.1 mol/L se puede trabajar a valores de pH menores de 8, para evitar problemas de precipitación.

Algunas fuentes de contaminación antropogénicas son: baterías, cubiertas de aleaciones metálicas, reactivos químicos, pigmentos, estabilizadores de plástico, fertilizantes y la quema de combustibles.

La especie química en la que se encuentre el cadmio y la ruta de exposición afecta el grado de absorción y su distribución en el cuerpo humano. La especie química de cadmio más tóxica es el óxido de cadmio, ya que se encuentra presente en el aire. Mientras que el cloruro de cadmio es la especie más estudiada en toxicología oral por ser el compuesto más abundante en el agua debido a su alta solubilidad.

La ingestión de agua y alimentos, la inhalación de partículas de polvo y de humo de cigarro son las principales fuentes de exposición a compuestos de cadmio. La mayoría del cadmio que ingresa al cuerpo humano se acumula en hígado y riñones, siendo su vida media biológica entre 17 y 30 años. Solo una pequeña porción se elimina lentamente por la orina y las heces fecales. Sus efectos pueden ser divididos en dos categorías crónicas y agudas y se describen a continuación:

Efectos Agudos son el resultado de exposiciones agudas a cadmio (1-15 días) con dosis que oscilan entre 30-138 mg/Kg/día. Ocasionan necrosis en el hígado [18] y fiebre de vapores de metal causada por una exposición severa, cuyos síntomas son equivalentes a los de la gripe; en 24 horas se desarrolla generalmente un edema pulmonar agudo, que alcanza su máximo en 3 días, si no sobreviene la muerte por asfixia, el problema puede resolverse en una semana. Experimentos en ratones determinaron que dosis orales entre 60-100 mg/Kg ocasionaron atrofia y necrosis testicular [19].

Efectos adversos a la exposición crónica de cadmio son: la consecuencia más seria es el cáncer. Los efectos crónicos que primero se observan son daño en el riñón. Se piensa que el cadmio es también causante de enfisemas pulmonares y enfermedades de los huesos (osteomalacia y osteoporosis). El mecanismo de

daño óseo (enfermedad Itai-Itai) no está claramente establecido, al parecer se debe a una inhibición de la hidroxilación de la vitamina D. Puede también que tenga efecto directo sobre la absorción intestinal de calcio y afectación del metabolismo del colágeno con incremento de la prolina e hidroxiprolina en orina [20]. Otros problemas incluyen anemia, decoloración de los dientes, y pérdida del sentido del olfato (anosmia). Nogawa et al. Realizo un estudio en ratas, en el cual demostró que la ingestión de cadmio por periodos de tiempo intermedios (15-365 días) y prolongados (>365 días) a concentraciones entre 2-8 mg/Kg ocasionó disturbios en el metabolismo renal de la vitamina D, lo cual derivó de un desbalance en la adsorción y excreción de calcio en el riñón. Ocasionando un decremento en el contenido de calcio en los huesos y por consiguiente un incremento de calcio en la orina [21].

2.5.2 Plomo

Se encuentra como carbonato o en forma de sulfato o sulfuro (galena), en otros minerales como la cerusita y anglesita, en minerales raros como la piromorfita, mimetesita, crocoita, wulfenita y fosgenita.

Aproximadamente el 50 % del plomo se usan en forma pura o en aleaciones para soldadura (50 – 80 % Pb), en imprenta (60 – 90 % Pb), en producción de bronce (hasta 15 a 20 % de Pb). La otra mitad se usa en numerosos compuestos químicos como por ejemplo en el combustible plomado, la industria de baterías (con un gran porcentaje de reciclaje de baterías), del petróleo (componente del combustible) y en producción de cables, placas para asientos, materiales para la construcción, tuberías, cubiertas, aislante de radiación, pinturas entre otros.

El plomo en solución puede reaccionar con acetatos, arseniatos, carbonatos, cianuros, hidroxilos, halógenos, nitratos, oxalatos, sulfatos, tiocianatos, por mencionar algunos. La Figura 4 muestra el diagrama de especiación del hidróxido de plomo en función del pH.

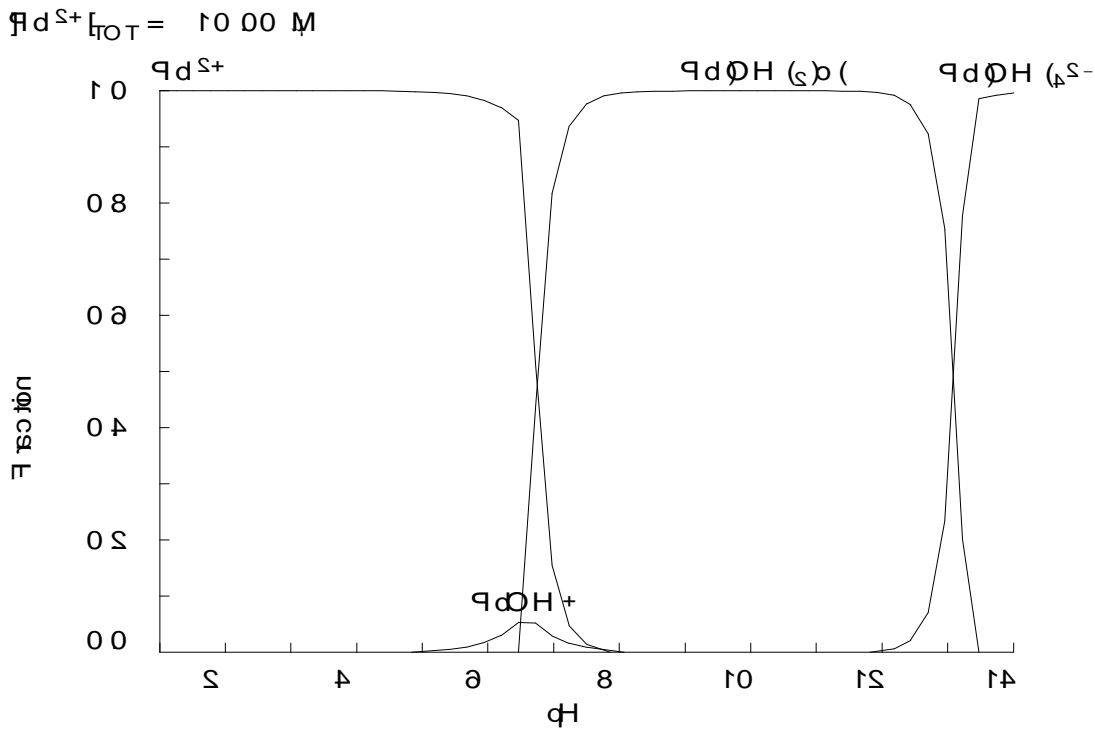


Figura 4. Diagrama de especiación de Pb^{2+} a concentración de $10 \mu M$ en función del pH.

En diagrama de especiación del plomo se obtuvo mediante el software (Equilibrium Diagrams, MEDUSA) y en él se muestran los valores de pH a los cuales el Pb^{2+} se encuentra en solución y son los valores de pH que se puede emplear para desarrollar experimentos de adsorción sin tener problemas de precipitación.

El catión Pb^{2+} , es incoloro, se encuentra a $pH < 5$. El plomo forma complejos con metales como plata, cobre, cadmio. Algunos complejos poco estables son: $PbNO_3^+$, $PbCl^+$, $PbCl_2$, $PbCl_3^-$, PbI_3^- .

El plomo se ha utilizado en la fabricación de baterías, soldaduras, pinturas como antidetonante en la gasolina (tetraetilo de plomo). También se emplea en materiales para la construcción, y en el revestimiento de cables eléctricos. Este elemento forma aleaciones con muchos metales (estaño, cobre, arsénico, antimonio) para producir redes de tuberías, tanques, estructuras industriales, etc.

Dentro de los efectos a la salud se encuentra la afectación del tracto intestinal, sangre, sistema nervioso central y riñones, dando lugar a cólicos (cólico saturnino), anemia, parálisis muscular y retardo en el desarrollo mental de los niños.

El plomo causa mucho daño al cuerpo humano, inhibe el transporte de oxígeno y calcio, y altera la transmisión nerviosa en el cerebro. Este elemento se concentra en los tejidos, riñones, médula ósea, hígado y cerebro. También en los dientes y en los huesos.

Es un metal de alta toxicidad que ocasiona una diversidad de trastornos. El plomo puede causar daño a casi todos los órganos y sistemas del organismo. El más sensible es el sistema nervioso, también daña los riñones, el sistema reproductivo y el aparato digestivo. Los efectos son los mismos ya sea al respirar o al ingerir plomo.

La exposición al plomo en niños antes de nacer puede ocurrir a través de la madre. Efectos dañinos incluyen nacimientos prematuros, niños de menor tamaño, disminución de capacidad mental en el niño y dificultades de aprendizaje [22].

Su toxicidad no depende solamente de la concentración, sino también, de otros factores como el pH, la presencia de múltiples iones pesados, de compuestos orgánicos e inorgánicos y de la dureza del agua. Por lo general, la acidez acentúa la toxicidad de los metales.

2.6 Diseño de experimentos.

El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental. En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables, vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en sobre una variable de respuesta. Un diseño de experimentos puede tomar diversas formas pero se distingue por dos razones; la primera es que hay una simultánea variación y evaluación de factores. La segunda es la eliminación sistemática de algunas combinaciones para reducir el costo del diseño de experimentos [23].

Existen tres principios básicos en un diseño de experimentos y son: realización de replicas, aleatorización y formación de bloques. Por la realización de replicas se entiende la repetición del experimento de manera independiente para hacer una estimación del error experimental. La aleatorización implica que el orden en que se realizan los experimentos se determine al azar. Un bloque es un conjunto de condiciones experimentales relativamente homogéneas. Por lo tanto, la técnica de formación de bloques se utiliza para mejorar la precisión en cuanto a comparación entre dos factores de interés.

Existen diferentes metodologías mediante las cuales se realiza un diseño de experimentos (diseño factorial completo, diseño factorial fraccionado, superficie de respuesta, etc.) y se les denomina diseño del sistema o arreglo.

Un experimento factorial completo es un experimento cuyo diseño consta de dos o más factores, cada uno de los cuales con distintos valores o "niveles", y cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones de esos niveles en todo los factores. Este tipo de experimentos permiten el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre la dicha variable.

Un arreglo factorial fraccionado omite algunos experimentos de un diseño factorial completo de acuerdo a reglas estadísticas, cuando hay un gran número de factores no es conveniente aplicar un diseño factorial completo ya que requiere una gran cantidad de recursos. Un diseño de experimentos también se puede ejecutar mediante una superficie de respuesta, la cual es una técnica que permite introducir las variables a evaluar y mediante un modelo matemático determina las condiciones óptimas a las cuales se produce un máximo o un mínimo en la variable de respuesta.

Una vez seleccionado el diseño que se va a usar, se establece el número de factores y los niveles. Los factores son las variables que se desea evaluar (variables independientes); mientras que los niveles son valores cualitativos o cuantitativos que se asignan a las variables independientes. Se deben elegir factores que sean representativos del proceso a analizar y el intervalo en que se modificara cada factor. Ya que se tiene el diseño se procede a desarrollar los

experimentos y posteriormente a analizar estadísticamente los datos obtenidos en dichos experimentos.

En esta investigación se utilizó un diseño factorial completo para determinar las condiciones optimas para los procesos de extracción de quitina y desacetilación. Las variables que se evaluaron fueron: temperatura, concentración de reactivos, tiempo de reacción y relación de masa de quitina o quitosano/volumen de NaOH o HCl. El objetivo de estos diseños encontrar las condiciones para extraer quitina con un alto grado de acetilación y las condiciones para obtener quitosano con diferentes grados de acetilación.

3. JUSTIFICACIÓN

Las concentraciones elevadas de cadmio y plomo en agua ocasionan graves problemas de contaminación en diferentes ecosistemas y afectan la salud del ser humano, por lo que es necesario buscar alternativas que utilicen materiales adsorbentes eficientes y de bajo costo para remover dichos contaminantes.

Se han realizado diversos estudios sobre la aplicación de quitina y quitosano en la remoción de contaminantes en diferentes efluentes. Dentro de los contaminantes que se han estudiado se encuentran metales pesados como cadmio, cobre, cromo y plomo. También se ha encontrado que estos biopolímeros tienen buena capacidad de adsorción de algunos aniones como fluoruros. En la mayoría de estos trabajos, la quitina y/o el quitosano, se ha usado en forma granular lo que reduce las condiciones de uso, ya que el quitosano es soluble en condiciones ácidas, por lo que es necesario soportarlo en una matriz polimérica para disminuir su solubilidad en estos medios, y poder utilizarlo en los procesos de remoción de contaminantes a diferentes valores de pH. Además, no se ha detectado investigación alguna en donde se aborde, de manera sistemática, el estudio del grado de acetilación en la remoción de metales pesados como el plomo y el cadmio.

El Anuario estadístico de acuicultura y pesca de la Comisión Nacional de Agricultura y Pesca (CONAPESCA) y Estimaciones Fideicomisos Instituidos en Relación con la Agricultura (FIRA) realizaron estudios sobre la producción nacional de camarón e indican que en año 2008 fue de 197,535 toneladas y que se espera que para el 2015 sea de 241,457 toneladas. El 40% de la producción corresponden a cabezas y caparazones, de estos solo un 5% se utilizan en actividades pecuarias, convirtiendo el resto en desechos. Los exoesqueletos de camarón son una fuente de bajo costo de los cuales se extrae la quitina, materia prima ideal para producir biocompositos capaces de adsorber cadmio y plomo en fase líquida.

4. OBJETIVOS

4.1 General

- Estudiar el efecto del grado de acetilación de quitina ó quitosano contenido en biocompositos en el proceso de adsorción de cadmio y plomo.

4.2 Específicos

- Extraer quitina de cáscaras de camarón.
- Obtener quitina y quitosano con diferentes grados de acetilación.
- Sintetizar biocompositos con base en quitina o quitosano teniendo como matriz polimérica al poliuretano.
- Caracterizar químicamente los biopolímeros y biocompositos.
- Evaluar la capacidad de adsorción de Pb y Cd de los biocompositos en lote a diferentes valores de pH.
- Sugerir posibles mecanismos de adsorción.
- Evaluar la capacidad de desorción de Pb y Cd previamente adsorbidos sobre los biocompositos.

5. HIPÓTESIS

Los grupos funcionales de la quitina y el quitosano serán capaces de sorber cationes de cadmio (Cd^{2+}) y plomo (Pb^{2+}) disueltos en fase acuosa, lo anterior estará en función de la concentración del adsorbato, del pH de la solución, y de la densidad de grupos activos disponibles para llevar a cabo el proceso de adsorción.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán las técnicas empleadas para la extracción de quitina, obtención de quitosano, síntesis de biocompositos, caracterización de los materiales obtenidos, y su aplicación en procesos de adsorción de cadmio y plomo.

6.1 Reactivos y equipo

Los reactivos y equipo analítico empleados para llevar a cabo el desarrollo experimental se describen en esta sección.

6.1.1 Reactivos y soluciones valoradas

A continuación se presenta la Tabla 4 que enlista las especificaciones de los reactivos utilizados durante esta investigación.

Tabla 4. Marca y pureza de reactivos.

Reactivos	Marca	Pureza
NaOH (0.1N)	J. T. Baker	Solución volumétrica
HCl (0.1N)	J. T. Baker	Solución volumétrica
NaOH (0.5, 2, 10, 15 M)	Fermont	Reactivo
HCl (0.5, 2 M)	Fermont	Reactivo
HNO ₃ (0.1 y 2 N)	Fermont	Reactivo
Nitrato de cadmio	GFS Chemicals	Reactivo
Nitrato de plomo	Sigma Aldrich	Reactivo
Prepolímero de poliuretano	Bayer	
Catalizador	Clariant	
Cloruro de sodio	Fermont	Reactivo
EDTA	Sigma Aldrich	Reactivo
Solución estándar de 1000 mg/L de cadmio	RICCA Chemical	Analítico
Solución estándar de 1000 mg/L de plomo	Fisher Chemical	Analítico

6.1.2 Equipo analítico

Las características de los equipos analíticos empleados en esta investigación se mencionan en la Tabla 5.

Tabla 5. Instrumentos y equipos.

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	Discovery
Potenciómetro	Thermo Scientific	Orion 5 star
Centrífuga	Thermo IEC	Central CL2
Incubadora orbital	ESEVE	INO 650V-7
Agitador magnético	Barnstead thermolyne	Cimarec
Molino de bolas	Willey Mill	ACM-82302
Espectrómetro de infrarrojo	Thermo Scientific	Nicolet 6700
Espectrómetro de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP)	VARIAN	730-ES
Regulador de temperatura	Staco Energy	3PN1010B

6.2 Diseño de experimentos

En esta investigación se utilizó el diseño de experimentos (factorial completo) para encontrar las condiciones óptimas de extracción de quitina y de obtención de quitosanos con diferente grado de acetilación. Las variables a evaluar son: temperatura de reacción, concentración de reactivos, tiempo de reacción y relación masa-volumen de cáscaras de camarón o quitina con los reactivos involucrados en los procesos de extracción de quitina y de obtención de quitosanos.

Para realizar el diseño de experimentos factorial completo se utilizó el software (Minitab 14). En el programa es posible introducir el número de factores como sus niveles y el software establece el número de experimentos a realizar de acuerdo al tipo de diseño que se considera más adecuado.

6.3 Extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón

La composición de las cáscaras de camarón es de 30-40% quitina, 20-30% CaCO_3 , el resto son proteínas, pigmentos y humedad [25]. Por lo que es necesario acondicionarlas antes extraer la quitina.

El acondicionamiento de las cáscaras de camarón utilizadas en esta investigación fue llevada de la siguiente manera: se eliminó manualmente el tejido adherido a la cáscara; posteriormente las cáscaras se secaron a 70 °C durante 24 horas y se molieron en un molino de bolas Willey Mill (modelo ACM-82302) hasta un tamaño aproximado de 1mm.

Una vez terminado el acondicionamiento de las cáscaras se continuó con el proceso de extracción de quitina que consisten en dos partes, la primera es una desproteínización, donde se lleva a cabo la remoción de proteínas y la segunda una desmineralización para eliminar los minerales presentes en las cáscaras de camarón.

6.3.1 Desproteínización

El procedimiento más usado para la desproteínización de cáscaras de camarón consiste en tratar este material con una solución diluida de algún álcali a temperaturas altas (40-100 °C) durante un tiempo que puede variar de 0.5 a 72 horas [28]. Cabe mencionar que los tratamientos térmicos largos y temperaturas altas pueden provocar la ruptura de las cadenas de quitina, así como la desacetilación parcial de la misma, lo cual es indeseable.

Los principales reactivos utilizados en la extracción de proteínas de las cáscaras de camarón son NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , NaHSO_3 , Na_3PO_4 , Na_2S [6]. Durante este proceso también se elimina una gran parte de pigmentos.

Otro tipo de tratamiento, para la desproteínización, es el que usa un extracto enzimático ó enzimas aisladas de fermentaciones microbiológicas, la desventaja de estos tratamientos es que se realiza por periodos largos de tiempo y la desproteínización no es completa.

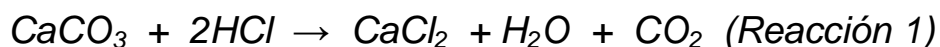
En éste trabajo se realizó la desproteínización química, que consistió en colocar dentro de un reactor las cáscaras de camarón, añadir la solución alcalina (NaOH), y controlar la velocidad de agitación para evitar la formación de espuma debido a la desnaturalización de las proteínas. Una vez terminada la desproteínización, las cáscaras de camarón deben de enjuagarse con abundante agua para evitar la neutralización del ácido en el proceso de desmineralización.

Las variables que afectan el proceso son: temperatura, tiempo, concentración de NaOH, y relación masa-volumen. Como el proceso de desproteínización va seguido del proceso de desmineralización se realizó el diseño de experimentos con el software Minitab 14 para llevar a cabo la extracción de quitina mediante un modelo factorial (ver Tabla 5).

El reactor que se empleó en estos experimentos está compuesto por un matraz bola de tres bocas, al cual se le coloca una barra de agitación en su interior para la homogeneización de las soluciones, una chaqueta de calentamiento para mantener la temperatura del proceso constante, una placa de agitación magnética, un termómetro para monitorear la temperatura, un condensador para recuperar la emisión de vapores al ambiente.

6.3.2 Desmineralización

El proceso de desmineralización se realizó para remover el carbonato de calcio (CaCO_3) principalmente y algunos otros minerales presentes en las cáscaras de camarón. Estos compuestos suelen eliminarse empleando soluciones ácidas de HCl, HNO_3 , HCOOH, H_2SO_4 , ó CH_3COOH , a temperatura ambiente ($25\text{-}50^\circ\text{C}$) por tiempos de 0.5 a 2 h. Cuando se emplea HCl el carbonato se disuelve formando cloruro de calcio (Reacción 1), es necesario señalar que el ácido debe estar en exceso [25].



El cloruro de calcio se encuentra mayormente disuelto en la solución ácida resultante y una pequeña cantidad se precipita.

La desmineralización de las cáscaras de camarón previamente desproteínizadas se realizó en el reactor arriba descrito en la sección de desproteínización.

En este trabajo se utilizaron soluciones 0.5 y 2 M de HCl para el proceso de desmineralización, con temperaturas de 25 y 50 °C, tiempos de 30 y 120 minutos, y relación masa-volumen de 1:5 y 1:10. Se decidió hacer el diseño de experimentos factorial mediante el software Minitab 14 para todo el proceso de extracción de quitina. La Tabla 6 lista las condiciones de desproteínización y desmineralización para cada experimento.

Tabla 6. Diseño experimental para la extracción de quitina.

No.	Desproteínización				Desmineralización			
	Concentración NaOH (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Relación m/v (g/mL)	Concentración HCl (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Relación m/v (g/mL)
1	2	60	100	5	0.5	30	50	5
2	2	30	40	5	0.5	120	50	10
3	0.5	60	40	5	2	30	50	10
4	0.5	60	100	10	2	30	25	5
5	2	30	100	5	2	30	25	10
6	2	60	40	10	0.5	30	25	10
7	0.5	30	100	5	2	120	50	5
8	0.5	30	100	10	0.5	30	50	10
9	2	60	40	5	2	120	25	5
10	2	60	100	10	2	120	50	10
11	0.5	60	40	10	0.5	120	50	5
12	0.5	60	100	5	0.5	120	25	10
13	0.5	30	40	10	2	120	25	10
14	0.5	30	40	5	0.5	30	25	5
15	2	30	40	10	2	30	50	5
16	2	30	100	10	0.5	120	25	5

Una vez realizados dichos experimentos, las muestras fueron caracterizadas por FT-IR para determinar el °DA.

6.4 Obtención de quitosano con distintos grados de desacetilación.

El quitosano se obtiene principalmente de procesos de desacetilación de quitina. La quitina tiene grupos funcionales acetilamina, y mediante el proceso de desacetilación lo que se hace es eliminar una cierta cantidad de grupos acetilo de

las cadenas poliméricas de la quitina y dejar como grupos funcionales a los grupos amino, que son característicos de las cadenas poliméricas del quitosano.

Se ha reportado que con un solo tratamiento alcalino, el máximo grado de desacetilación alcanzado no suele sobrepasar el 85%, y que tratamientos prolongados suelen provocar la degradación del polímero sin traducirse en un aumento sensible del grado de desacetilación [40].

La desacetilación de quitina se llevó a cabo, en esta investigación, por hidrólisis de los grupos acetilamina en medios fuertemente alcalinos y a temperaturas altas (termo-alcalina). La reacción se realizó con hidróxido de sodio (40 y 60% en peso ó 10 y 15 N) a temperaturas superiores a 100°C en el reactor que se utilizó para el proceso de extracción de quitina.

En la Tabla 7. se presenta el diseño de experimentos para el proceso de desacetilación, que se realizó mediante el programa Minitab 14, con la finalidad de establecer el efecto de la concentración del álcali (NaOH), la temperatura y el tiempo de reacción sobre el grado de desacetilación y determinar las condiciones óptimas para los diferentes °DA.

Tabla 7. Diseño experimental para el proceso de desacetilación.

No. Exp.	Temperatura (°C)	Concentración NaOH (%)	Tiempo (h)	Relación m/v
1	100	40	6	10
2	100	60	12	10
3	100	60	6	20
4	95	50	9	15
5	100	60	6	20
6	90	60	6	10
7	90	60	12	10
8	90	40	6	10
9	90	60	12	20
10	100	40	12	20
11	100	40	12	10

Tabla 7. (Continuación)

12	90	40	12	20
13	90	40	6	20

Las muestras resultantes del diseño se analizaron por valoración potenciométrica para determinar el °DA de cada una de estas.

6.5 Caracterización de quitina y quitosano.

Existen diferentes técnicas para determinar el grado de acetilación (°DA) de quitina y quitosano. Algunas de las técnicas más utilizadas son: espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), espectrofotometría de UV-VIS, resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido, conductimetría y valoración potenciométrica [26]. A continuación se describirán brevemente las técnicas empleadas en el presente trabajo.

6.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta útil para la identificación de grupos funcionales. La región del espectro que pertenece al infrarrojo abarca la radiación de longitudes de onda de 12800 a 10 cm^{-1} . Para que una molécula absorba en el infrarrojo debe sufrir un cambio en el momento bipolar, como consecuencia de movimiento rotacional y vibracional. Los espectros de absorción en el infrarrojo se explican suponiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros estados de energía.

Ésta técnica se basa en medir la cantidad de energía absorbida por la muestra a partir de la incidencia de un haz infrarrojo. Esto se logra escaneando con el haz de infrarrojo la muestra y usando la transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que permite tener una interpretación de cuáles enlaces o grupos funcionales están presentes.

Los grupos funcionales que están presentes en la estructura química de la quitina y quitosano son grupos hidroxilo, acetilamina y amino, principalmente. Estos grupos absorben a las siguientes longitudes de onda: OH 3450 cm^{-1} , N-H 3292 cm^{-1} , C-H 2919 cm^{-1} y 2862 cm^{-1} , amida I 1655 cm^{-1} , alcoholes y éteres 1650-1550 cm^{-1} , NH_2 1580 cm^{-1} , CH_3 y CH_2 1425 cm^{-1} , CH_3 y CH 1380 cm^{-1} , amida III 1313 cm^{-1} , N-H y C-N 1250 cm^{-1} , C-O-C 1154 cm^{-1} , vibraciones del esqueleto C-O 1082 y 1032 cm^{-1} , C-H 892 cm^{-1} , OH 1450-1200 cm^{-1} [26].

Muchos trabajos han reportado que es posible determinar al grado de acetilación de muestras de quitina y quitosano mediante espectroscopia de FT-IR, empleando ecuaciones que relacionan la intensidad de una banda problema con la intensidad de otra banda de referencia. La banda problema corresponde generalmente a un grupo funcional de estudio que varía según el °DA y la banda de referencia a un grupo funcional que presenta intensidades constantes en todas las muestras [28-38].

En el presente trabajo, la determinación del °DA se realizó mediante la relación de intensidades de dos bandas: una de referencia correspondiente al C-H que absorbe aproximadamente a 2880 cm^{-1} y otra banda problema correspondiente al grupo acetilamina (-NH-CO- CH_3) que se presenta generalmente a 1580 cm^{-1} .

La ecuación que se utilizó en este trabajo para determinar el °DA es la siguiente:

$$^{\circ}\text{DA} = \frac{A_{1580 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2880 \text{ cm}^{-1}}} \times 75.2 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

°DA: grado de acetilación que se expresa en porciento.

A 1580 cm^{-1} : intensidad del grupo acetilamina sin unidades.

A 2880 cm^{-1} : intensidad del grupo C-H sin unidades.

Antes de su análisis por infrarrojo, las muestras se secaron durante 56 horas a 90 °C para eliminar la humedad de las muestras, una vez transcurrido dicho tiempo, fueron colocadas en un desecador hasta llevar a cabo su análisis el cual se

describe a continuación. Una vez secas las muestras se efectuó el análisis mediante la técnica de reflectancia atenuada total (ATR, por sus siglas en inglés) empleando un cristal de selenuro de zinc, en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 650 cm^{-1} , con un barrido de 32 conteos. Una vez obtenido el espectro, se determina la intensidad de las bandas correspondientes al grupo acetilamina a 1580 cm^{-1} y del C-H en 2880 cm^{-1} , las intensidades se sustituyen en la Ecuación 1 y se obtiene el °DA.

Para probar la eficiencia de esta técnica se analizaron dos muestras de quitina de las cuales se conocía el °DA. El °DA experimental se calculó mediante la Ecuación 4 y el porcentaje de error del grado de acetilación obtenido mediante esta técnica se obtuvo con la siguiente ecuación.

$$\%Error = \frac{(valor\ experimental - valor\ teórico)}{valor\ teórico} \times 100 \text{ (Ecuación 5)}$$

Esta técnica es efectiva para determinar el grado de acetilación de muestras de quitina (°DA mayor al 60%), sin embargo, para muestras de quitosano (°DA menor al 60%), es necesario determinar el °DA por otro método.

6.5.2 Valoración potenciométrica

La valoración potenciométrica es una técnica selectiva para determinar el grado de acetilación de quitosanos, ya que estos son solubles en soluciones ácidas.

Esta técnica consiste en disolver las muestras de quitosano en ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M, después esta disolución es valorada con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M. El NaOH reacciona primero con el ácido libre o en exceso y después la valoración del grupo amino del quitosano. Se registra la diferencia de pH entre estos dos puntos y se obtiene una curva de pH frente a volumen de NaOH añadido, con dos puntos de inflexión. El primer y segundo punto de inflexión son equivalentes a la valoración del exceso de HCl y al de la valoración del quitosano protonado respectivamente. La diferencia de volumen entre estos dos puntos corresponde al ácido consumido para protonar los grupos amino y permite la determinación del °DA del quitosano [39].

Para determinar el cambio de pH del medio y el primer salto de potencial de la curva potenciometrica se realizó la incorporación de un indicador visual, anaranjado de metilo.

Para realizar la técnica de valoración potenciométrica se pesaron 0.3 g de quitosano y se disolvieron en 25 mL de HCl 0.1 M. Se agito por 1 hora a 55 °C. una vez disuelto el quitosano se valoró con NaOH 0.1 M en presencia de anaranjado de metilo y se midio el pH para poder trazar la curva de valoración. La valoración se llevo a cabo midiendo el cambio de pH cada 2 mL de base añadidos, la adición se realizó de forma lenta y con agitación continua para homogenizar la solución. Para determinar el °DA se empleo la Ecuación 6 y 7:

$$\%NH_2 = \frac{16.1 \times (Pto.inflexión\ mayor - Pto.inflexión\ menor) \times Molaridad\ de\ NaOH}{masa\ de\ muestra}$$

(Ecuación 6)

$$\text{°DA} = 100 - \%NH_2 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

%NH₂: porcentaje de grupos amino presentes en la muestra

°DA: Grado de acetilación expresada en porciento.

16.1: Peso molecular del grupo amino (mmol/mg)

Pto. Inflexión mayor: Punto de inflexión que corresponde a la protonación del quitosano en mL.

Pto. Inflexión menor: Punto de inflexión correspondiente a la valoración del HCl en exceso en mL.

La molaridad del NaOH: Molaridad del NaOH (0.1 mmol/mL).

Masa de muestra: Cantidad de quitosano pesado en mg.

Para corroborar la eficiencia de esta técnica se determino el °DA para dos muestras de quitosano con grado de acetilación conocido, después se determino

el porcentaje de error para cada una el cual fue menor del 5% en esta determinación.

6.6 Síntesis de biocomposito

Un biocomposito está formado por un biopolímero y una matriz polimérica de origen sintético, estos se mezclan para mejorar las propiedades del biopolímero.

En esta parte se describen los pasos para la síntesis de biocompositos a base quitina ó quitosano y se basan en las condiciones óptimas propuestas por Dávila Rodríguez, J. L., y col. [3]. Estas condiciones fueron establecidas después de estudiar el efecto de variables tales como: contenido de quitina, contenido de catalizador, tipo de catalizador, tamaño de partícula, sobre la resistencia química y la capacidad de adsorción de flúor.

En la Tabla 8. Se listan los porcentajes de cada material necesario para la síntesis de los biocompositos.

Tabla 8. Composición óptima para síntesis de biocompositos.

Material	Porcentaje en peso
Quitina o quitosano	53%
Prepolímero de poliuretano	47%
Catalizador	2%

Se realizó pesando la cantidad necesaria de prepolímero de poliuretano y catalizador, para obtener relaciones de 100 a 1 en peso. Ambos componentes se mezclaron con un agitador mecánico en un recipiente recubierto de teflón, se dejó espumar durante 1 minuto y enseguida se agregó la cantidad prevista de quitina ó quitosano, mezclándose nuevamente hasta la homogeneidad y posteriormente se dejó curar durante 24 horas sobre papel siliconado [3].

6.7 Pruebas de adsorción de cadmio y plomo en lote.

Una vez obtenidos los biocompositos (B1 =°DA 98%, B2 =°DA 70%, B3 =°DA 40% y B4 =°DA 10%) se realizaron pruebas de adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} .

Los biocompositos se acondicionaron a pH 4, 5 y 7. Se pesó una cantidad de biocomposito y se pusieron en contacto con una solución acidificada con ácido nítrico hasta pH de 3, manteniéndose una relación de 2 g/L y agitación constante.

El pH se monitoreó cada 24 horas cambiando la solución hasta lograr el valor de pH deseado. Los materiales se colocaron en costalitos de teflón para evitar pérdida de material, permitiendo la interacción entre el material y la solución.

El procedimiento para obtener las isothermas de adsorción consistió en poner en contacto una cierta masa de biocomposito previamente acondicionado con una solución de concentración conocida de plomo o cadmio a un pH determinado, con agitación y temperatura constantes. El pH se monitoreó constantemente, y se ajustó al pH de trabajo con soluciones 0.1 y 2 N de HNO_3 hasta que alcanzó el equilibrio. Después se analizó la concentración final de cadmio y plomo de la solución en equilibrio mediante un espectrómetro de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP).

Las condiciones de trabajo fueron: 3 valores de pH (4, 5, y 7), diferentes concentraciones de cadmio o plomo (5, 10, 20, 40, 70 y 100 mg/L), para cuatro biocompositos con grado de acetilación de 100, 70, 30 y 10%. Para el caso de plomo también se trabajaron concentraciones de 200, 400 y 600 mg/L.

También se obtuvieron las isothermas de adsorción de Cd y Pb para el prepolímero de poliuretano, la quitina y quitosano con grados de acetilación de 100, 70, 30 y 10%, a pH de 4 y 7.

Para determinar la concentración de Cd y Pb en ICP se siguieron los siguientes pasos: se prepararon soluciones con diferentes concentraciones (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 80 y 100 mg/L) partiendo de una solución patrón de cadmio ó plomo de 1000 mg/L, para el caso de plomo se prepararon también soluciones patrón de 200, 400, 600, y 800 mg/L. se corrieron curvas de calibración de concentraciones bajas, medias y altas, a una longitud de onda de 214.439 cm^{-1} para cadmio y de 182.143 cm^{-1} para plomo, después se analizaron

las soluciones de Cd y Pb en el equilibrio y se determinó la capacidad de adsorción.

La capacidad de adsorción se determinó con la siguiente Ecuación 8.

$$q = \frac{(C_i - C_f)V_T}{g \text{ de material}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

q: Capacidad de adsorción (mg/g).

C_i: Concentración inicial de contaminante (mg/L).

C_f: Concentración final de contaminante en solución (mg/L).

V_T: Volumen total (volumen inicial más volumen agregado de HNO₃, en L).

g: Gramos de material adsorbente.

6.8 Pruebas de desorción de los biocompositos saturados con cadmio y plomo.

Es importante determinar el porcentaje de desorción de los biocompositos saturados, para saber qué tipo de adsorción se llevó a cabo, es decir si es fisisorción o quimisorción.

En esta investigación para el proceso de desorción se realizaron dos pruebas, una en presencia de agua desionizada y otra con una solución de EDTA 0.1 M a los valores de pH de 4,5 y 7.

Se agregó el agua desionizada o la solución de EDTA, con pH inicial de 4, 5 ó 7, a los biocompositos saturado con cadmio o plomo y se dejaron interactuar por 24 horas con agitación constante a 25°C. Una vez terminado este tiempo, se midió el pH final y la concentración de estos metales en la solución mediante ICP y se obtuvo el porcentaje de desorción con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Desorción} = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

% Desorción: Porcentaje de desorción expresado en por ciento

C_a: Concentración adsorbida en el biocomposito, quitina o quitosano, en mg/L.

C_d: Concentración desorbida, en mg/L.

Si el proceso de adsorción es reversible, parte del contaminante adsorbido se desorbe y se transfiere a la solución para establecer un nuevo equilibrio.

Se realizó otro experimento, donde el biocomposito 1 saturado de cadmio a pH 7, se puso en contacto con agua desionizada a pH 4 y este se estuvo ajustando constantemente, se dejó interactuar por 24 horas a 25°C y se midió la concentración en la solución.

6.9 Punto de carga cero

El punto de carga cero (PCC) es el pH al cual la carga superficial neta del biocomposito es cero.

Una manera rápida de determinar el Pcc de un material es mediante la prueba de “slurry pH” (pHS), la cual consiste en evaluar el pH que alcanza una solución neutra de fuerza iónica controlada al equilibrarse con los grupos superficiales del material en estudio. Para la evaluación de nuestras muestras se colocaron 0.1 g de biocomposito en 10 mL de solución de cloruro de sodio (NaCl) 0.1 M, libre de dióxido de carbono (se eliminó burbujeando gas nitrógeno durante 15 minutos), y posteriormente la mezcla se agitó durante 48 h a 150 rpm. Después de este periodo de tiempo, se determinó el pH en equilibrio.

6.10 Estabilidad química.

La factibilidad de utilizar un material adsorbente en sistemas reales estará en función de dos factores principalmente: su capacidad de adsorción y su estabilidad físico-química dentro del proceso de adsorción. En este sentido, se evaluó la pérdida de peso que sufrieron los materiales generados en ésta investigación al ponerlos en contacto con soluciones ácidas.

Después del proceso de adsorción a pH de 4, 5, y 7, los biocompositos, la quitina y quitosano con diferente grado de acetilación se pusieron a secar, una vez secos

se pesaron, y se determinó el porcentaje de pérdida de peso mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Pérdida de peso} = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} \times 100 \text{ (Ecuación 10)}$$

Donde:

% Pérdida de peso: porcentaje de peso que perdió el material después de la adsorción de contaminante.

Peso inicial: es el peso del biocomposito, quitina o quitosano antes del proceso de adsorción, en g.

Peso final: es el peso del biocomposito, quitina o quitosano secos después del proceso de adsorción, en g.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentarán y discutirán los diferentes resultados obtenidos durante los procesos de extracción de quitina y obtención de quitosano, su caracterización, la síntesis de biocompositos, la caracterización de éstos y su aplicación en procesos de adsorción de cadmio y plomo a diferentes concentraciones y condiciones de pH.

7.1 Diseño de experimentos

Los procesos de extracción de quitina y obtención de quitosano, con diferentes grados de acetilación, se basaron en el diseño de experimentos factorial completo donde se evaluó el efecto de diversos factores sobre la variable de respuesta en cada proceso, como se describe a continuación.

7.1.1 Diseño de experimentos para extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón.

La extracción de quitina se realizó en dos procesos: desproteización y desmineralización. Las variables que se evaluaron fueron: concentración de NaOH y HCl, temperatura, tiempo y relación de masa-volumen, y se analizó el efecto de cada una de ellas sobre la variable de respuesta que fue el grado de acetilación. En la Tabla 9 se muestran los valores para cada una de las variables en cada uno de los procesos.

Tabla 9. Valores de las variables del diseño de experimentos para extracción de quitina.

Desproteización				Desmineralización			
Concentración NaOH (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Relación m/v (g/mL)	Concentración HCl (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Relación m/v (g/mL)
0.5 y 2	30 y 60	40 y 100	5 y 10	0.5 y 2	30 y 120	25 y 50	5 y 10

Los resultados que se obtuvieron en el diseño de experimentos para la desproteización se discuten a continuación:

El efecto individual de la concentración de hidróxido de sodio, la temperatura, el tiempo y la relación masa-volumen en el proceso de desproteización se

describen en la Figura 5. Se observa que tanto la concentración de hidróxido de sodio y la relación masa volumen (rel. m/v) tienen un efecto importante en la desproteínización, ya que a mayores valores de dichos factores; y entre ambos factores ninguno de los dos prevalece sobre el otro, es decir, la magnitud del efecto logrado es similar. En tanto que el tiempo y la temperatura no tienen efecto sobre el grado de acetilación en el intervalo estudiado de cada uno de dichos factores. En el caso de la temperatura se esperaba que hubiera un mayor efecto; sin embargo, pareciera que basta con que exista un medio alcalino para que el proceso de desproteínización proceda de manera eficiente, independientemente de la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso.

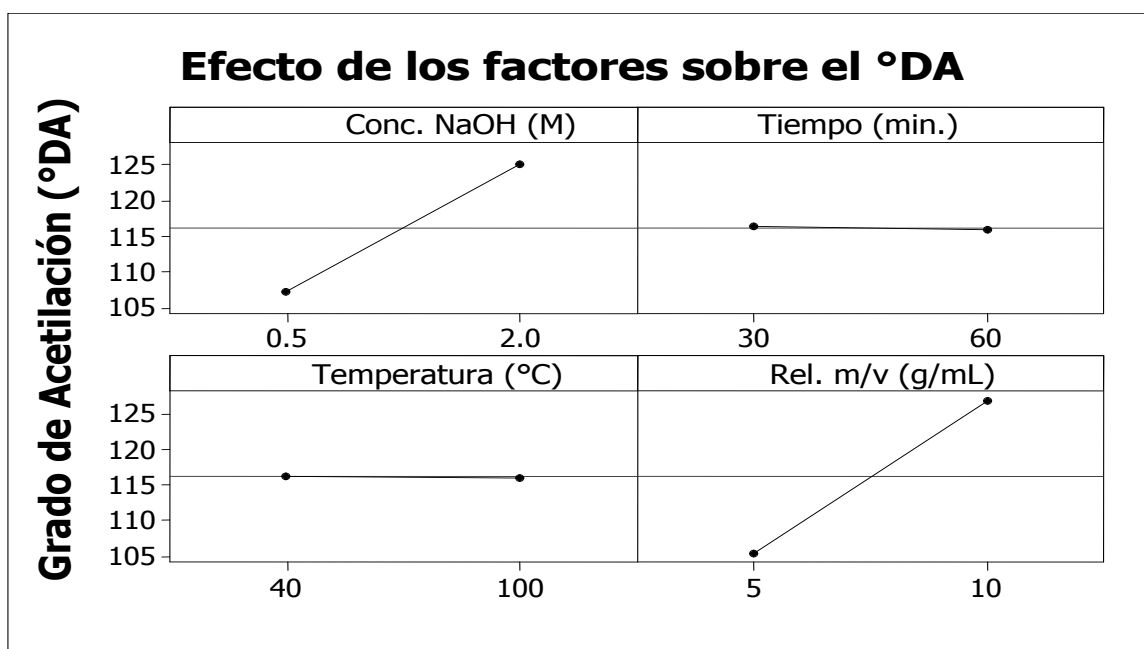


Figura 5. Efecto de la concentración de hidróxido de sodio, tiempo, temperatura y la relación masa-volumen en el proceso de desproteínización de cáscaras de camarón.

En la Figura 6 se describe el efecto la interacción de los factores en el proceso de desproteínización.

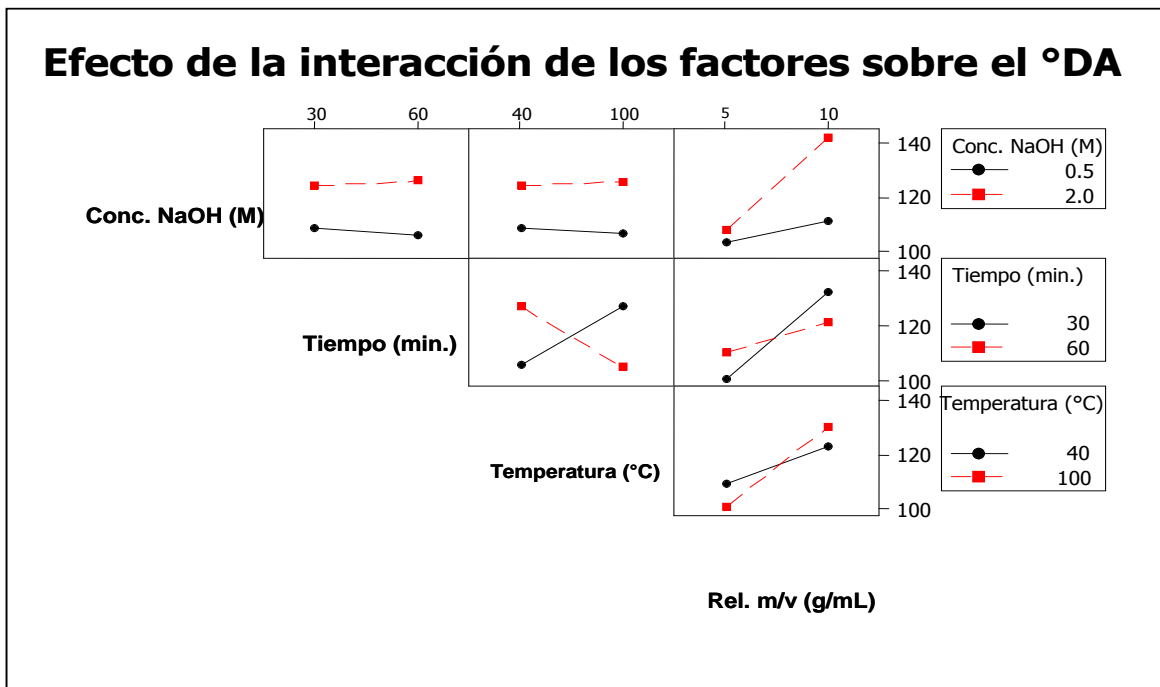


Figura 6. Efecto de la interacción de los factores en el proceso de desproteínización.

Se puede observar en la Figura 6 que la interacción entre la concentración de hidróxido de sodio y el tiempo y con la temperatura tienen poco efecto sobre el grado de acetilación, pero la interacción con la relación masa-volumen, modifica el grado de acetilación de manera importante, especialmente con una concentración de 2 M de hidróxido de sodio y una relación m/v de 10, en tanto que para la concentración de 0.5 M y la relación m/v de 5 se modifica ligeramente.

Para la interacción de temperatura y tiempo el efecto es favorable a 40°C y 60 min, y para 100°C y 30 min., en cambio para 100°C y 60 min el grado de acetilación disminuye, esto es debido a que ya no ocurre más la desproteínización, e inicia el proceso de desacetilación a estas condiciones; por ello el grado de acetilación evaluado es menor. Todas las interacciones de la relación masa-volumen de valor de 10 con los otros factores se ven favorecidas, es decir, se incrementa el grado de acetilación.

Es importante analizar las interacciones entre los diferentes factores estudiados, ya que como se puede apreciar de los resultados anteriores, pareciera que tanto el

tiempo como la temperatura, de manera individual no tuvieron mayor efecto en el proceso de desproteínización; sin embargo, al analizar las interacciones entre factores, se determinó que el tiempo es importante cuando la temperatura fue de 100° C, ya que una vez que se logró la desproteínización de la muestra, se inicia la desacetilación de ésta, y por ello el grado de acetilación que se determinó fue menor que el observado a una temperatura menor.

Los resultados del diseño para la desmineralización en la extracción de quitina se discuten a continuación.

El efecto individual de la concentración de ácido clorhídrico, el tiempo, la temperatura y la relación masa-volumen en el proceso de desmineralización se muestran en la Figura 7.

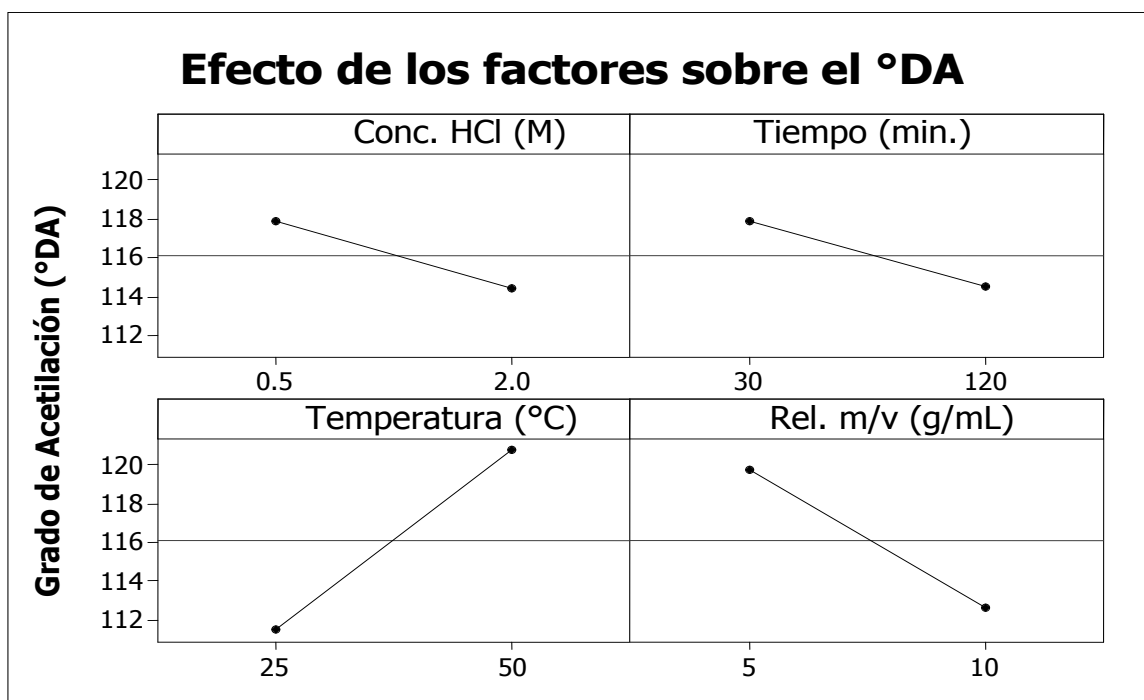


Figura 7. Efecto de la concentración de ácido clorhídrico, tiempo, temperatura y relación masa volumen en el proceso de desmineralización.

Se puede observar que las mejores condiciones son una concentración de 0.5M de ácido clorhídrico, un tiempo de 30 min, temperatura de 50°C y con una relación de masa-volumen de 5. Si se analiza de manera individual, se puede decir que el

único efecto positivo al incrementar los valores de éstos, fue el de la temperatura. La desmineralización es un proceso en donde los minerales presentes en la cáscara de camarón, los cuales se encuentran principalmente en forma de carbonatos, se solubilizan por la acción ácida del medio; y dicha solubilidad se incrementa con la temperatura.

En cuanto a la concentración del ácido y el tiempo del proceso, las variaciones en el grado de acetilación observadas son relativamente bajas (4 unidades) lo cual podría estar dentro del error de determinación de dicho grado

La interacción entre factores afecta de diferente forma, respecto al comportamiento individual, el proceso de desmineralización. La Figura 8 muestra el comportamiento de dichas interacciones. Como se puede apreciar de dicha figura, hay un efecto importante de diferentes parámetros cuando éstos interactúan. Por ejemplo, en general una menor concentración de HCl favorece la acetilación, excepto cuando la temperatura fue de 50 °C. Por otro lado, se favorece el proceso de desmineralización, cuando éste se lleva cabo en menor tiempo. Lo anterior se puede deber a que para tiempos de reacción de 120 min, ocurra la degradación de las cadenas poliméricas de quitina.

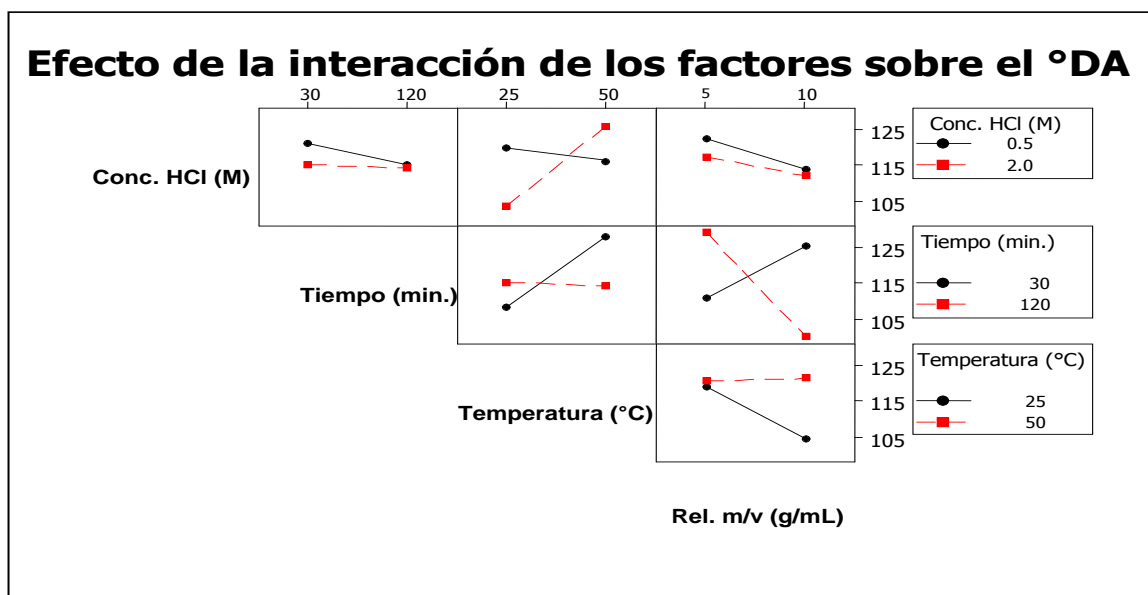


Figura 8. Efectos de las interacciones de la concentración de ácido clorhídrico, tiempo, temperatura y relación masa-volumen en el proceso de desmineralización.

Por otro lado, cuando la temperatura fue de 25 °C, y cuando se incrementó la relación masa/volumen se redujo el porcentaje de acetilación, posiblemente debido a que bajo dichas condiciones la apertura de la matriz polimérica sea limitada para liberar a los minerales. Cabe señalar que la matriz polimérica que constituye la cáscara de camarón, es decir la quitina, es rígida y laminar [50], lo cual limita su ensanchamiento o apertura con la temperatura.

7.1.2 Diseño de experimentos para la obtención de quitosanos con diferente grado de acetilación.

En el diseño de experimentos que se realizó para el proceso de obtención de quitosano con diferentes grados de acetilación mediante desacetilación, se evaluaron las variables o factores siguientes: concentración de NaOH, temperatura, tiempo y relación de masa-volumen. En la Tabla 10 se muestran los valores que tomaron las variables en el proceso de desacetilación. El diseño experimental fue factorial completo, con la finalidad de determinar la influencia de cada una de las variables, así como la interacción entre ellas, sobre el grado de desacetilación.

Tabla 10. Variables del diseño de experimentos para el proceso de desacetilación.

Temperatura (°C)	Concentración NaOH (%)	Tiempo (hora)	Relación m/v
90,95 y 100	40, 50 y 60	6, 9 y 12	10,15 y 20

Los resultados que se obtuvieron a partir del diseño de experimentos se discuten a continuación:

El efecto individual de la temperatura, concentración de NaOH, tiempo y relación de masa-volumen sobre el grado de acetilación se muestra en la Figura 9.

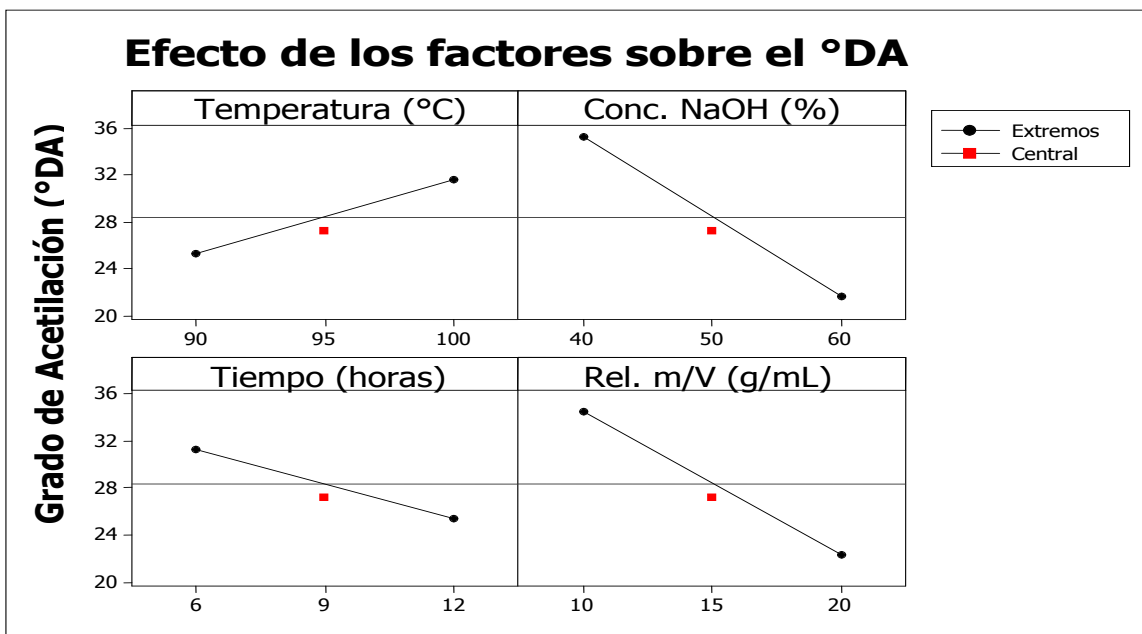


Figura 9. Efecto de la concentración de hidróxido de sodio, tiempo, temperatura y relación masa volumen en el proceso de desacetilación.

Se observa que todos los factores tienen influencia sobre el grado de acetilación; sin embargo, la concentración de hidróxido de sodio, el tiempo y la relación masa/volumen tienen un efecto favorable para la obtención de quitosano, al incrementar los valores de cada uno de estos factores. Siendo el más significativo el cambio registrado con la concentración de hidróxido de sodio, ya que a mayor concentración se obtuvo un grado de acetilación alrededor de 14 unidades menor, lo que nos indica que el producto obtenido es un quitosano con un grado de acetilación pequeño.

En el caso de la temperatura, cuando se incrementó el valor de ésta, hubo un incremento en el grado de acetilación debido a que es más fácil que reaccione el NaOH con el grupo acetilamida y forme acetato de sodio como subproducto.

Por otro lado, a partir de la figura anterior, se puede decir que no hay una curvatura apreciable en el comportamiento de los diferentes factores, en el

intervalo analizado; por ello los valores centrales están muy cercanos a la línea que une a los valores extremos de cada factor analizado.

El efecto de las interacciones de los factores en el proceso de desacetilación se describe en la Figura 10 a continuación.

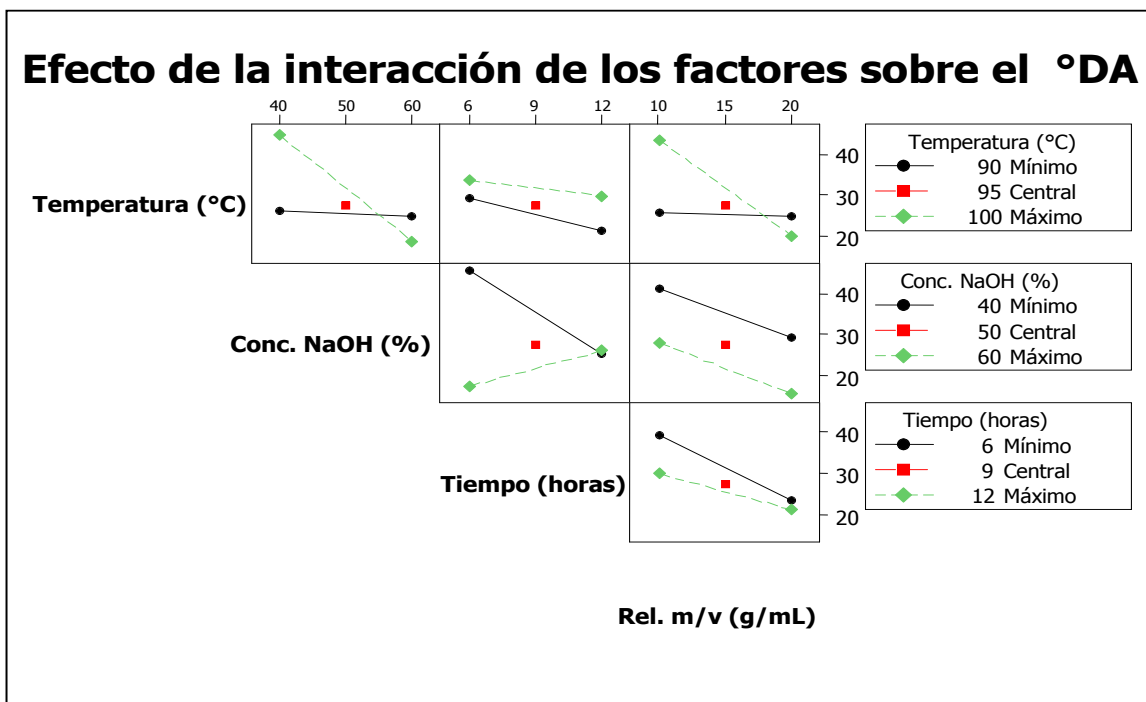


Figura 10. Efecto de la interacción de los factores en el proceso de desacetilación.

Se puede observar en la Figura 10 que hay tres interacciones principales; las existentes entre la temperatura y la concentración de hidróxido de sodio, la temperatura y la relación de masa-volumen, y finalmente entre la concentración de hidróxido de sodio y el tiempo. Las dos primeras interacciones señaladas tienen un efecto negativo importante sobre el grado de acetilación ya que se obtuvieron menores °DA, con los valores máximos de estos factores, en cambio al relacionar la concentración de hidróxido de sodio, se observa que con el tiempo, se observa que con la mayor concentración y un tiempo de 12 horas se incrementó el grado de acetilación. Al relacionar la concentración de NaOH con el tiempo se ve muy favorecido el proceso con un tiempo de 6 horas y una concentración de 60 %, al relacionarla con la relación masa-volumen, el efecto es mayor y se ve favorecido a

una concentración de 60 % de hidróxido de sodio y una relación de 20, para la concentración de 40 % y la relación de 10 se favorece ligeramente. Para el caso de la interacción del tiempo con la relación masa-volumen se ve ligeramente más favorecida a una relación de 20 con un tiempo de 12 horas.

7.2 Extracción de quitina

A continuación se discuten los resultados de los experimentos del diseño de experimentos factorial, el cual consistió en 16 experimentos para encontrar las condiciones óptimas para extraer quitina con el mayor grado de acetilación.

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos al realizar cada experimento.

Tabla 11. Resultados del diseño experimental para la extracción de quitina.

No. Exp.	Desproteínización				Desmineralización				Respuesta °DA
	Conc. NaOH (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Rel. m/v (g/mL)	Conc. HCl (M)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Rel. m/v (g/mL)	
1	2	60	100	5	0.5	30	50	5	107.22
2	2	30	40	5	0.5	120	50	10	90.64
3	0.5	60	40	5	2	30	50	10	119.7
4	0.5	60	100	10	2	30	25	5	91.19
5	2	30	100	5	2	30	25	10	105.4
6	2	60	40	10	0.5	30	25	10	135.54
7	0.5	30	100	5	2	120	50	5	105.8
8	0.5	30	100	10	0.5	30	50	10	140.6
9	2	60	40	5	2	120	25	5	200.7
10	2	60	100	10	2	120	50	10	133.69
11	0.5	60	40	10	0.5	120	50	5	125.37
12	0.5	60	100	5	0.5	120	25	10	86.98
13	0.5	30	40	10	2	120	25	10	88.14
14	0.5	30	40	5	0.5	30	25	5	99.64
15	2	30	40	10	2	30	50	5	143.5
16	2	30	100	10	0.5	120	25	5	71.75

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos con cada una de las condiciones y se resaltan los valores del °DA obtenidos en los experimentos 9 y 16 por ser el más alto y el más bajo obtenidos. Los valores que están por encima de 100 no son valores confiables ya que es posible que se haya llevado a cabo una

desacetilación por las condiciones del proceso, o que no haya habido una buena eliminación de proteínas lo que altera la intensidad en las bandas de los espectros obtenidos por FT-IR.

Los experimentos 9 y 16 se repitieron y se realizó la curva de avance del grado de acetilación en función del tiempo de reacción, se tomaron 10 muestras durante cada experimento (desproteínización y desmineralización) y se determinó el °DA por espectroscopía de FT-IR, el comportamiento de estos experimentos se muestran en la Figura 11.

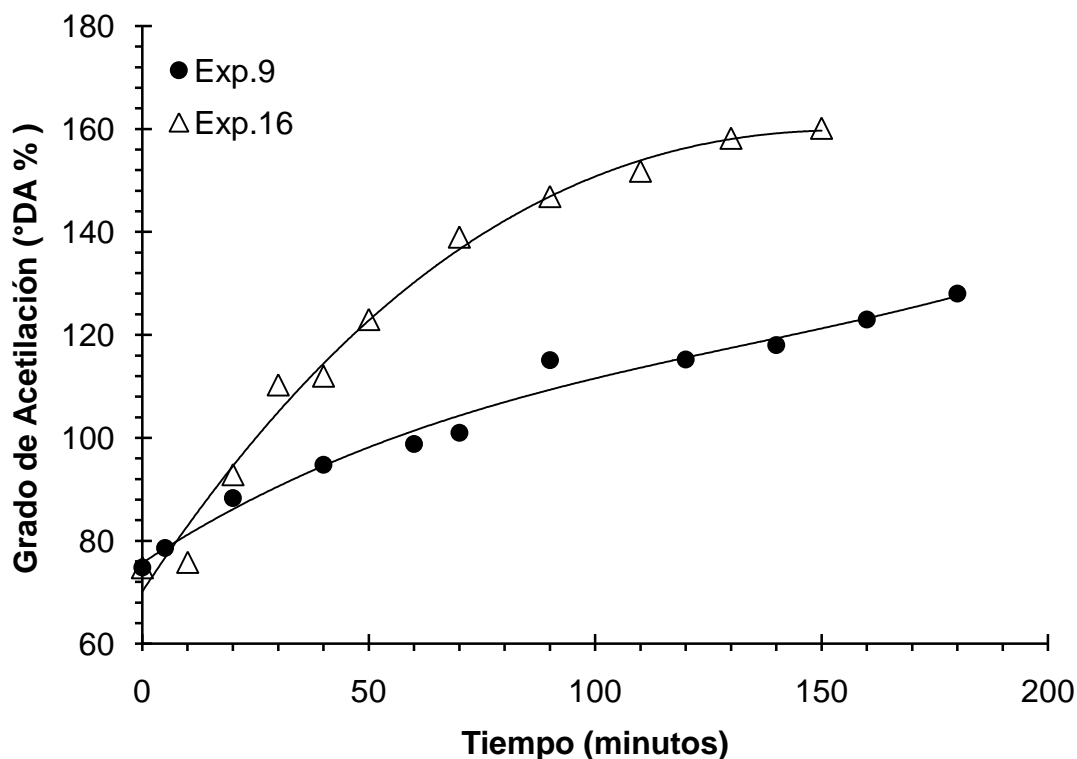


Figura 11. Avance del grado de acetilación en función del tiempo de reacción, para los experimentos 9 y 16.

En la Figura 11 se observa que hay una tendencia creciente para el grado de acetilación, conforme transcurre la reacción. El experimento 16, mostró mayor grado de acetilación que el experimento 9, en todo el intervalo de tiempo analizado. Para el caso del experimento 16, alrededor del minuto 25 de reacción, se alcanzó el 100 % de acetilación, los datos reportados para tiempos posteriores

simplemente representan que la muestra está acetilada en su totalidad. En tanto que el experimento 9 logró el 100% de acetilación al minuto 70 de reacción.

En base a estos experimentos se determinaron las condiciones óptimas para el proceso de extracción de quitina con un °DA de 98% (Q98) y se mencionan a continuación:

Desproteínización: NaOH 2 M, una relación de 1:10 m/v, agitación constante, una temperatura de 100 °C y un tiempo 30 minutos.

Desmineralización. HCl 0.5 M, con una relación de 1:5 de m/v, agitación constante y a una temperatura de 25 °C por 70 minutos.

7.3 Obtención de quitosano con diferente grado de acetilación

En esta sección se presentan y discuten los resultados de los experimentos de desacetilación que se realizaron para obtener quitosanos con diferentes grados de acetilación.

Los resultados del diseño experimental para el proceso de desacetilación se muestran en la Tabla 12 donde se puede observar que el °DA en todos los experimentos es menor al 60 %, esto nos indica que se obtuvieron quitosanos con diferente grado de acetilación. Bajo las condiciones del experimento 4 se obtiene un quitosano con grado de acetilación de 10% (Q10), mientras que con las condiciones del experimento 12 se obtuvo quitosano con un grado de acetilación de 40% (Q40). El grado de acetilación se determinó mediante valoración potenciométrica y empleando las ecuaciones 6 y 7, indicadas previamente en la parte de metodología experimental.

Tabla 12. Resultados del diseño de experimentos para el proceso de desacetilación.

No. Exp.	Temperatura (°C)	Concentración NaOH (%)	Tiempo (h)	Relación m/v	°DA
1	100	40	6	10	27.77
2	100	60	12	10	17.71
3	100	60	6	20	27.24

Tabla 12. (Continuación)

4	95	50	9	15	10.60
5	100	60	6	20	23.6
6	90	60	6	10	31.89
7	90	60	12	10	21.93
8	90	40	6	10	18.1
9	90	60	12	20	31.6
10	100	40	12	20	29.92
11	100	40	12	10	13.82
12	90	40	12	20	42.51
13	90	40	6	20	25.8

La reacción de desacetilación se muestra en la Figura 12:

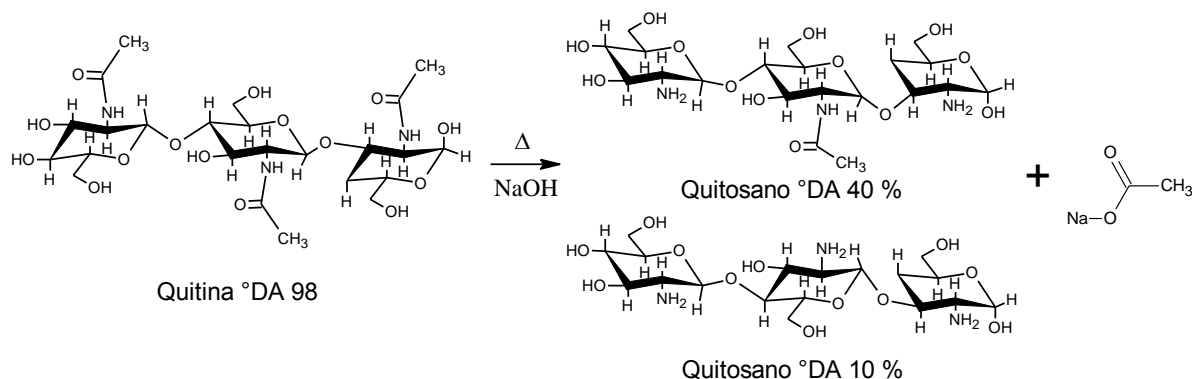


Figura 12. Reacción de desacetilación.

La cadena de glucosamina de la quitina es la misma en el quitosano, lo que varía es solamente la cantidad de grupos acetilamida y amina que penden de dicha cadena como se muestra en la Figura 12 [51].

De tal manera que las condiciones para obtener quitosano con °DA de 40 % (Q40) son las siguientes:

Temperatura de 90 °C, concentración de NaOH 40%, tiempo de 12 horas, y una relación masa-volumen 1:20.

Las condiciones para obtener quitosano con °DA de 10% (Q10) son:

Temperatura de 95 °C, concentración de NaOH 50%, tiempo de 9 horas, y una relación masa-volumen de 1:15, que son las condiciones del punto central del diseño de experimentos.

Para el caso de quitina con grado de acetilación 70% (Q70), ésta se obtuvo mediante la desacetilación con una solución de NaOH al 50%, una relación masa-volumen de 1:20, una temperatura de 90 °C, y por un tiempo de 3 h y agitación constante. Cabe mencionar que se obtuvo el °DA por las dos técnicas de caracterización y resultó ser el mismo, 70%.

7.4 Caracterización de quitina y quitosano

La quitina y el quitosano que se obtuvieron en las secciones 7.2 y 7.3 se caracterizaron mediante espectroscopía de FT-IR y valoración potenciométrica, la discusión de los resultados se presenta en esta sección.

7.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para validar esta técnica se analizaron dos muestras de quitina con °DA conocido, estas muestras se denominan C y D, en la Tabla 13 se puede ver el °DA que se conocía de dichas muestras y el °DA que se obtuvo mediante esta técnica, así como el porcentaje de error.

Tabla 13. Grado de acetilación determinado por espectroscopía FT-IR para las muestras de quitina C y D.

Muestra	°DA Teórico	°DA Experimental	% Error
C	79.48	80.94	1.8369
D	76.23	76.93	0.9182

El porcentaje error que se obtuvo es menor del 5 % por lo que se utilizó esta técnica para determinar el °DA de las muestras que se obtuvieron de los experimento de extracción de quitina y se pueden ver en la Tabla 11 de la sección 7.2.

Las muestras de quitina con °DA del 98 % y del 70% (Q98 y Q70) obtenidas en ésta investigación se caracterizaron mediante espectroscopía de FT-IR. Los espectros de estas muestras así como los de las muestras C, D se observan en la Figura 13, donde se pueden apreciar mejor definidas las bandas correspondientes al grupo acetilamida (1655 cm^{-1}) y del C-H (2885 cm^{-1}) en la quitina con °DA de 98%, ya que es la de mayor °DA.

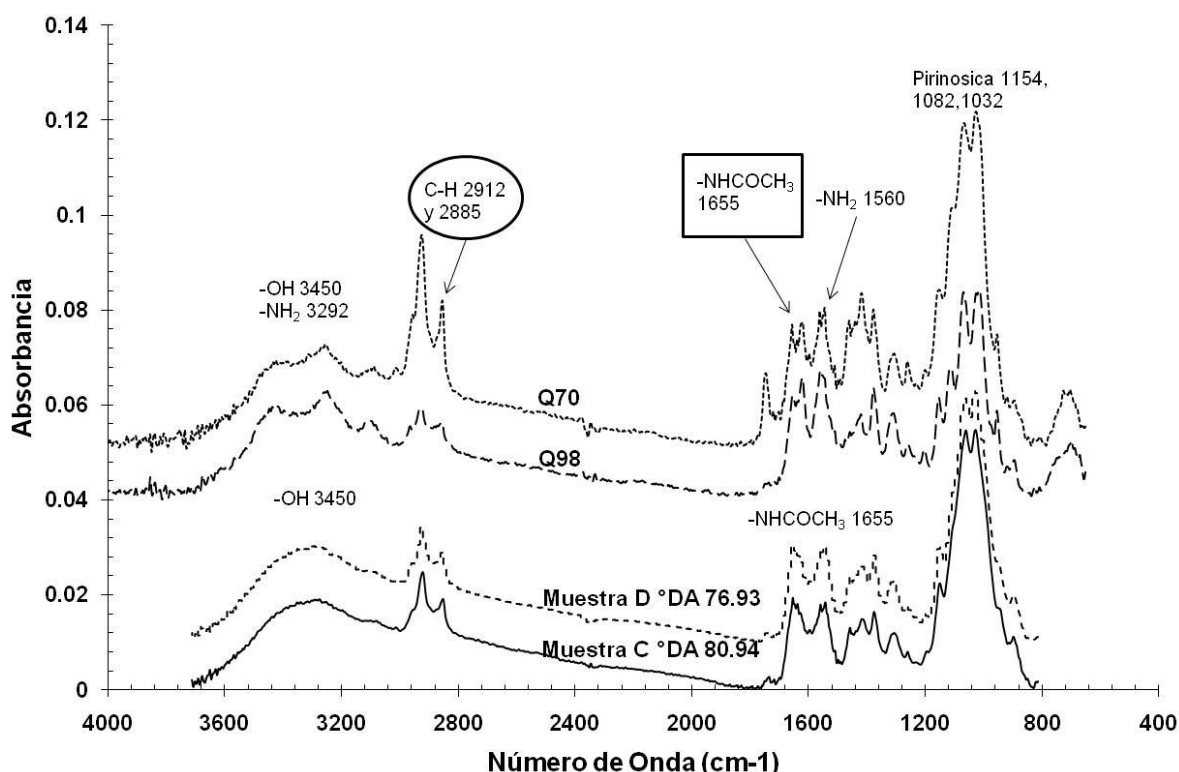


Figura 13. Espectros de las muestras de C, D, Q98 y Q70.

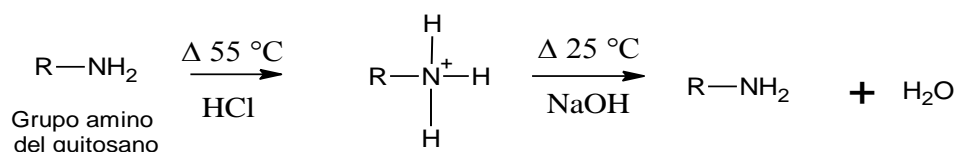
Se ha reportado que mediante esta técnica de extracción de quitina (desmineralización y desproteinización) el máximo °DA que se ha alcanzado es del 85 % [7 y 28], mientras que en el presente trabajo se obtuvo quitina con un °DA del 98 % (Q98), lo cual representa una diferencia importante respecto a lo reportado previamente por otros investigadores.

La técnica de espectroscopía por FT-IR resultó ser adecuada y confiable para determinar el grado de acetilación de la quitina obtenida en este trabajo, ya que en los espectros obtenidos se pueden apreciar las bandas de los principales grupos

funcionales de la quitina, las cuales aumentan o disminuyen su intensidad dependiendo del grado de acetilación.

7.4.2 Valoración potenciométrica

En este apartado se discutirán los resultados que se obtuvieron mediante la técnica de valoración potenciométrica la cual es específica para determinar el °DA (< 40%) de muestras de quitosano. Mediante esta técnica se caracterizaron dos muestras de quitosano (A y B) con °DA conocido, obteniéndose las siguientes curvas de valoración de volumen de NaOH en función del pH (Figuras 14 y 15), donde se pueden observar claramente los dos puntos de inflexión que corresponden a la neutralización del ácido en exceso y a la valoración de los grupos amino unido a la molécula del quitosano.



El °DA se determinó mediante las ecuaciones 6 y 7. En dichas figuras se indica con las líneas punteadas el volumen que se requirió para las valoraciones.

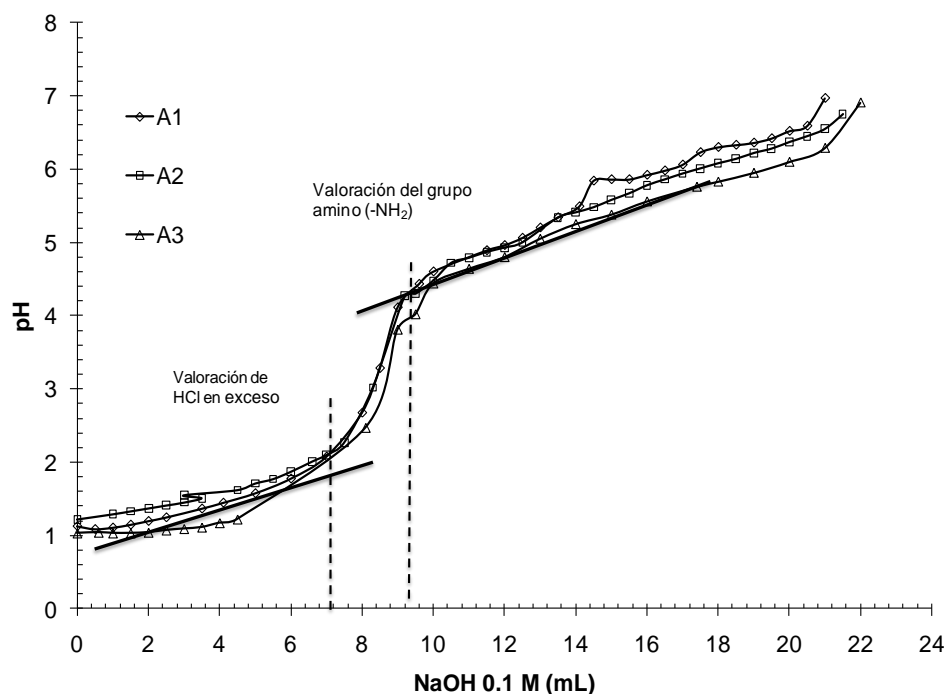


Figura 14. Curva de valoración potenciométrica para la muestra A.

La Figura 14 muestra los resultados por triplicado, en términos del volumen añadido entre los dos puntos de inflexión el cual es de aproximadamente 2 mL y el °DA obtenido fue de 6.44 %, lo que nos indica que esta muestra corresponde a un quitosano.

En la Figura 15 se muestra la curva de valoración para la muestra B (por triplicado), en ella se puede ver que el volumen requerido para localizar los dos puntos de inflexión es mayor, esto es porque el °DA de la muestra es mayor (27.37%), pero aun corresponde a un quitosano ya que es menor de 40%, y tiene más HCl en exceso y por lo tanto requiere mayor cantidad de NaOH.

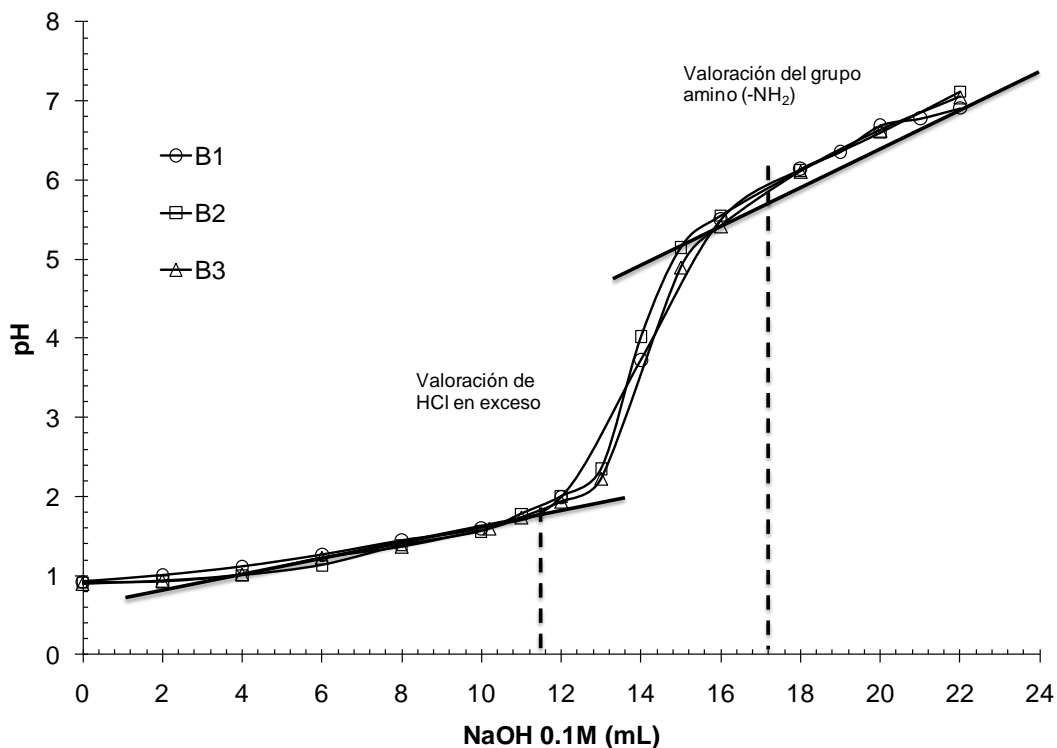


Figura 15. Curva de valoración potenciométrica para la muestra B.

En la Tabla 14 se presentan los valores conocidos del °DA de las muestras A y B, así como el °DA determinado por esta técnica y el porcentaje de error obtenido en esta determinación.

Tabla 14. Grado de acetilación teórico y experimental de las muestras A y B de quitosano y porcentaje de error obtenido mediante valoración potenciométrica.

Muestra	°DA Teórico	°DA Experimental	% Error
A	6.4	6.44	0.625
B	27.66	27.37	1.0484

Esta técnica es selectiva para muestras de quitosano (°DA menor al 40%) ya que depende de la solubilidad de las muestras a pH ácido y como se puede observar en la Tabla 14 el porcentaje de error es menor al 5 %. Esto nos indica que es una técnica confiable para determinar el °DA de muestras de quitosano.

A las muestras de quitosano que se obtuvieron al realizar los experimentos del diseño experimental factorial para desacetilación se les determinó el °DA mediante esta técnica y los resultados se pueden observar en la Tabla 12.

Las Figuras 16 y 17 muestran las curvas de valoración correspondientes a las muestras obtenidas bajo las condiciones de los experimentos 4 y 12 que se indican en la Tabla 12 del diseño de experimentos correspondiente a desacetilación.

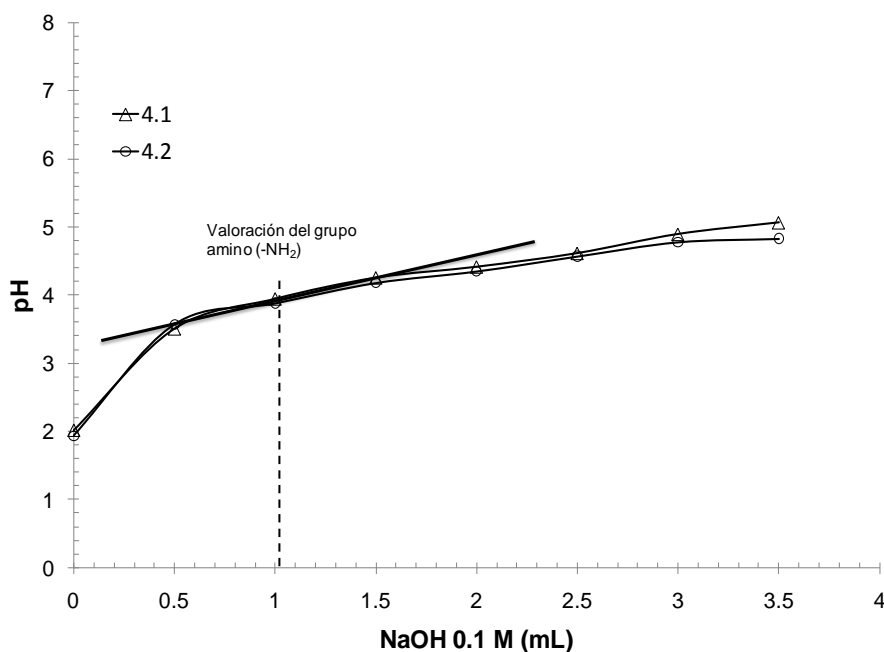


Figura 16. Curva de valoración potenciométrica para la muestra obtenida del experimento 4.

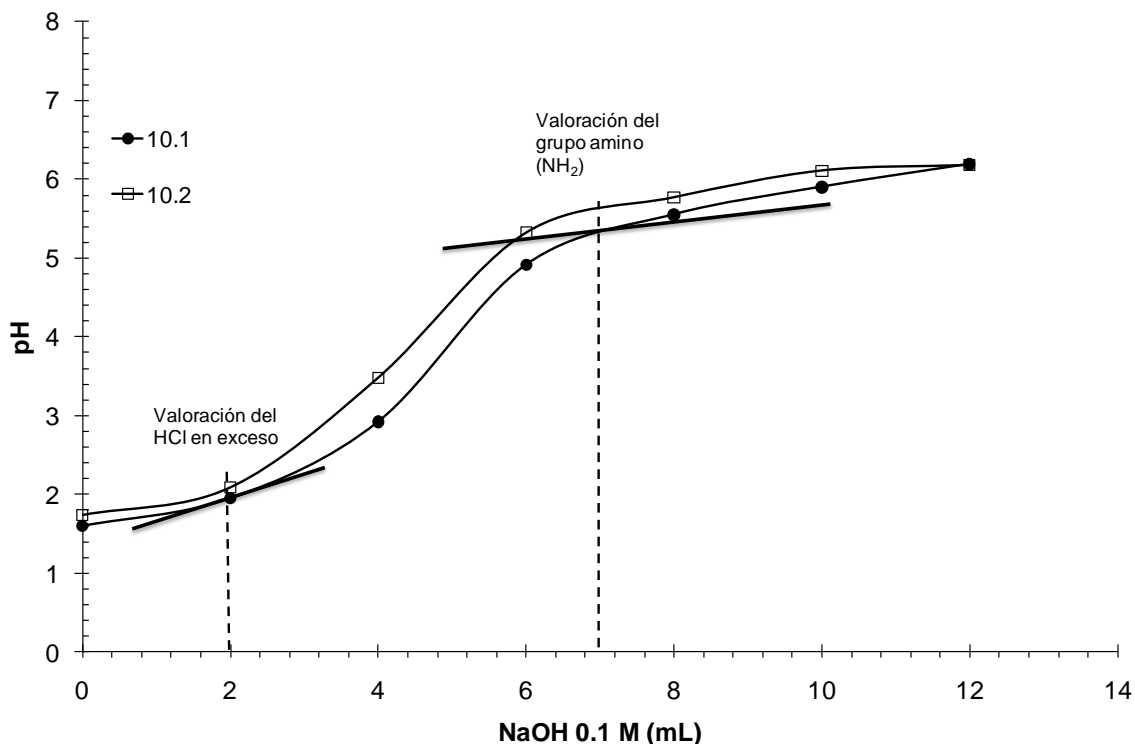


Figura 17. Curva de valoración potenciométrica para la muestra obtenida del experimento 12.

La curva de valoración de la Figura 16 muestra solo un punto de inflexión, esto se debe a que el °DA que se obtuvo para esta muestra 4 fue del 10 % (Q10), es decir tiene una mayor cantidad de grupos amino y consumió todo el HCl en la disolución. En la Figura 17 si se observan claramente los puntos de inflexión que corresponden a la valoración del HCl en exceso y a la valoración de los grupos amino de la muestra de quitosano, el °DA que se obtuvo para esta muestra 12 fue del 40 % (Q40).

7.5 Síntesis de Biocompositos

La síntesis de los biocompositos se realizó como se mencionó en la sección 6.6, siguiendo la composición propuesta por Dávila-Rodríguez y col. [50] en la Tabla 7. El mecanismo de polimerización del poliuretano se muestra a continuación:

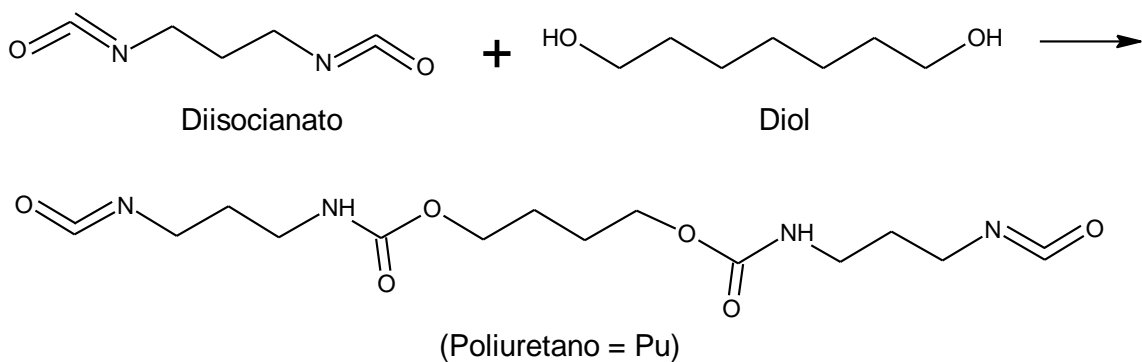


Figura 18. Reacción de polimerización del poliuretano.

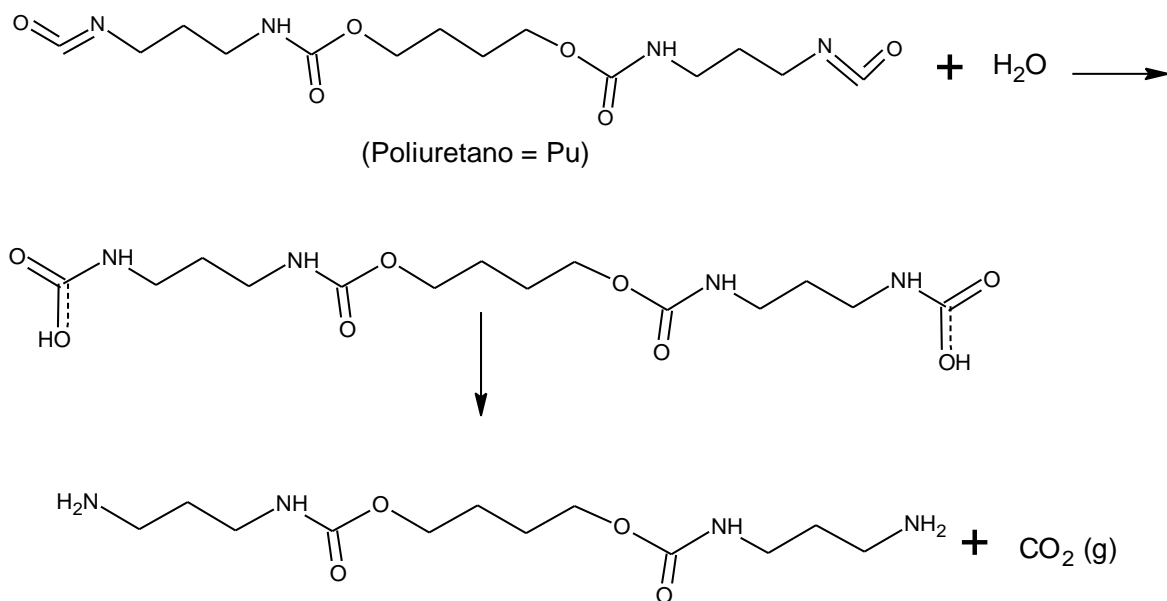


Figura 19. Reacción del poliuretano con agua.

La Figura 18 muestra el mecanismo de polimerización para obtener el poliuretano y la Figura 19 indica la reacción del poliuretano con agua la cual produce grupos amino y grupos uretano [52].

La forma en que pueden ocurrir interacciones entre la quitina ó quitosano y la matriz polimérica es física debido a la adhesión entre fases, causado por fuerzas de atracción electrostáticas y un entrelazamiento de sus estructuras a nivel de superficie, sin embargo también ocurren interacciones químicas debido a la afinidad de los grupos reactivos del prepolímero de poliuretano, los grupos

isocianato, y los grupos acetilamida, amino e hidroxilo de la quitina o quitosano, los posibles mecanismos se muestran en las Figuras 20 y 21.

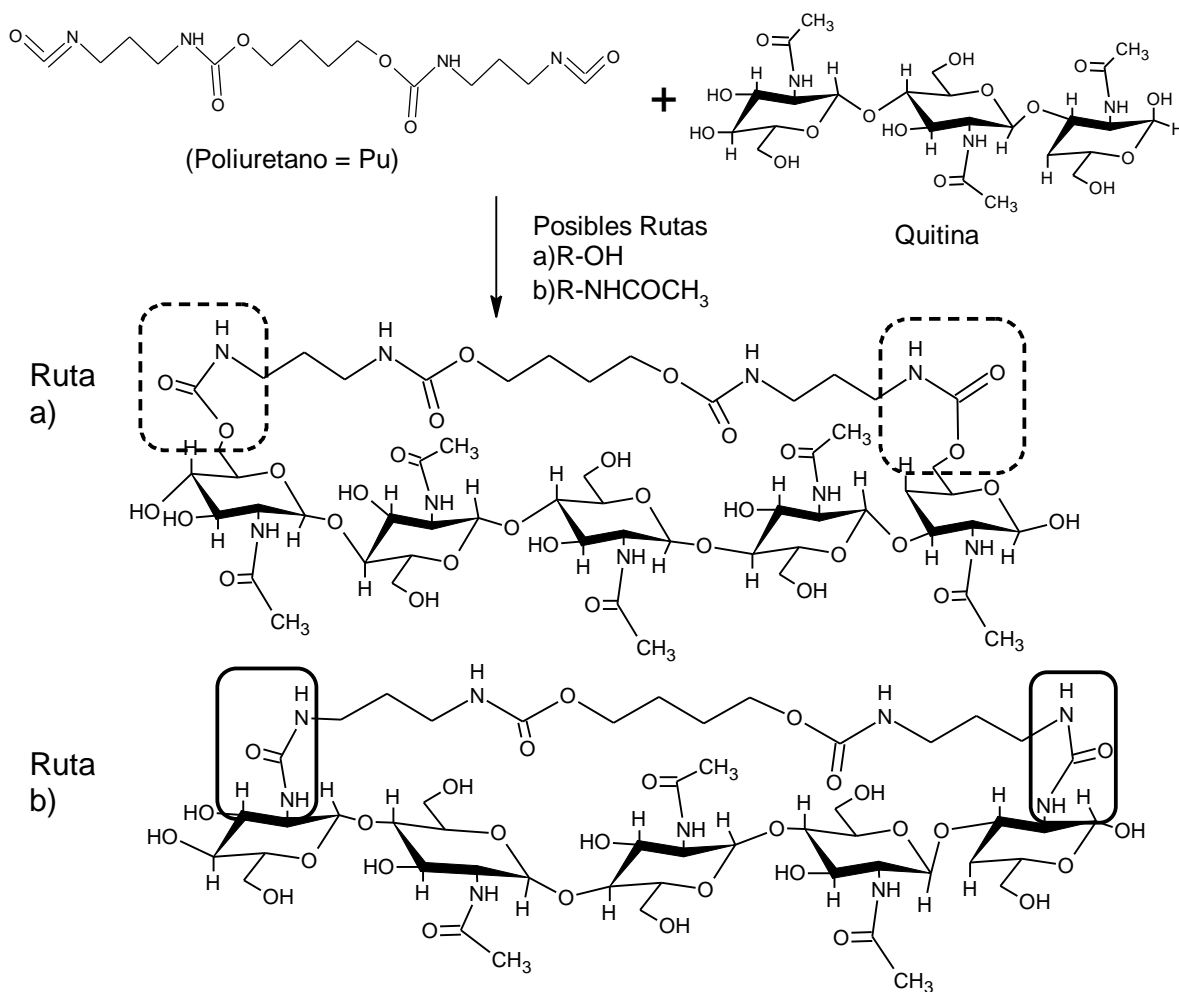
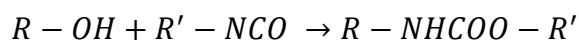


Figura 20. Posibles interacciones del poliuretano con la quitina.

Los grupos isocianato reaccionan con los grupos hidroxilo para formar grupos uretano que se muestran en la Figura 20 en los rectángulos punteados, de acuerdo con la siguiente reacción [52].



Los grupos hidroxilo están menos impedidos y pueden reaccionar más fácilmente.

Mientras que con los grupos acetilamida forma grupos urea que se pueden ver en la Figura 20 encerrados en los rectángulos de línea continua y en la siguiente reacción, aunque es más difícil que ocurra esta reacción, debido a que este grupo está más impedido estéricamente.



Los posibles mecanismos de interacción entre el quitosano y el poliuretano se muestran en la siguiente figura.

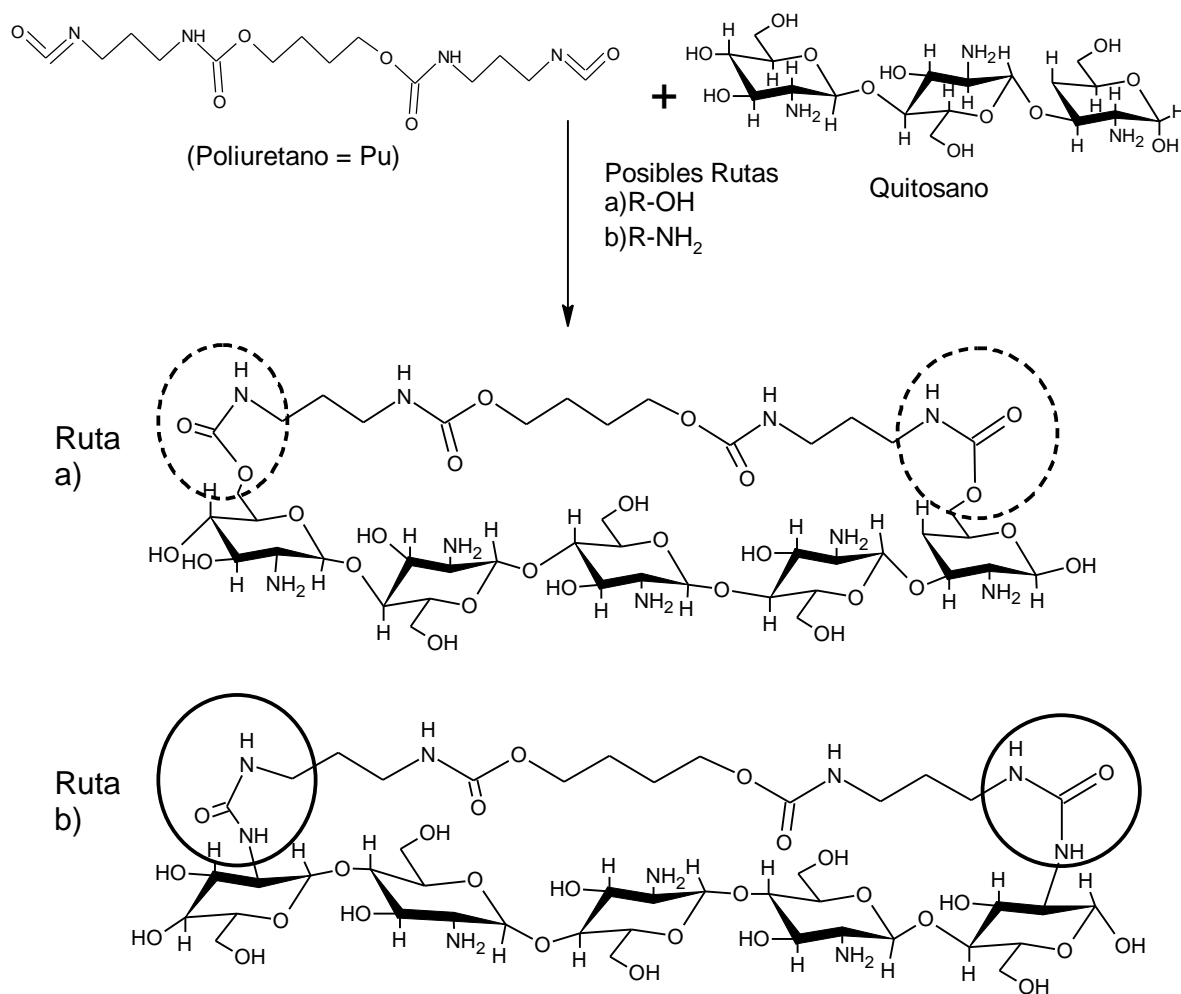


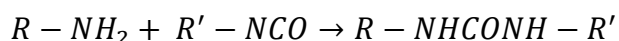
Figura 21. Posibles interacciones del quitosano con poliuretano.

En la Figura 21 se muestran encerrados en círculos de líneas punteadas los grupos uretano y en círculos de líneas continuas los grupos urea que se pueden

formar al reaccionar el quitosano con el poliuretano, estos mecanismos se realizaron mediante el software (ChemSketch).

Las interacciones que pueden ocurrir entre poliuretano y quitosano son mediante los grupos uretano y los grupos amino e hidroxilo, para formar grupos urea y uretanos [52].

Ejemplo: con los grupos amino puede formar urea según la siguiente reacción [50].



El uretano y la urea son muy estables químicamente y se manifiesta en su baja reactividad. Las interacciones químicas y físicas entre la quitina o quitosano y el poliuretano, contribuyen al reforzamiento del biopolímero, produciéndose así un material de mayor estabilidad (biocomposito) comparado con la quitina o quitosano originales, de esta manera se obtuvieron cuatro biocompositos con diferente grado de acetilación como se muestra en la Tabla 15 donde se indica el biopolímero y su grado de acetilación.

Tabla 15. Grado de acetilación de los biocompositos producidos.

Biocomposito	Quitina /quitosano	°DA de quitina o quitosano
BQ98	Quitina (Q98)	98%
BQ70	Quitina (Q70)	70%
BQ40	Quitosano (Q40)	40%
BQ10	Quitosano (Q10)	10%

Durante la síntesis de los biocompositos se observó que esta composición no se vio afectada por el °DA, ya que el recubrimiento de las hojuelas de quitina y quitosano fue homogéneo en todos los casos, esto se determinó por inspección visual.

Los grupos funcionales que quedan disponibles para participar en el proceso de adsorción son grupos uretano y urea de la interacción del Poliuretano con los biopolímeros, y los grupos amino, acetilamida e hidroxilos provenientes de los biopolímeros y que no interactúan con los grupos isocianatos del prepolímero de poliuretano durante la síntesis del biocomposito. Estos tres grupos funcionales, tienen pares de electrones libres que pueden ser capaces de atraer los cationes metálicos disueltos.

Los materiales obtenidos se acondicionan al pH que serán utilizados para evitar que el valor de pH se incremente drásticamente y precipite los contaminantes que se desean adsorber (Cd^{2+} y Pb^{2+}). Una vez que se acondicionaron los materiales se realizaron las pruebas de adsorción y los resultados se discuten a continuación.

7.6 Punto de carga cero

El punto de carga cero que se obtuvo para los materiales se muestra en la Tabla 16, iniciando con el poliuretano que es la matriz polimérica (PU), seguido de los biopolímeros y finalmente los cuatro biocompositos que se sintetizaron en esta investigación.

Tabla 16. Punto de carga cero del poliuretano, de los biopolímeros, y de los biocompositos.

Muestra	PCC promedio
PU	7.585
Q98	7.37
Q70	9.33
Q40	12.18
Q10	12.6
BQ98	8.775
BQ70	12.29
BQ40	12.175
BQ10	12.415

El punto de carga cero del poliuretano es de 7.58, el de la quitina con °DA de 98% es de 7.37 y aumenta conforme aumenta el °DA, esto se debe a que disminuyen los grupos acetilamida y aumentan los grupos amino, los cuales se comportan

como bases de Lewis. Para el caso de los biocompositos el punto de carga cero es mayor debido a que al interaccionar el poliuretano con los grupos funcionales de la quitina o el quitosano forma grupos urea y grupos uretano por lo cual pueden quedar libres más grupos amino de la polimerización del poliuretano con agua.

7.7 Estabilidad química

La estabilidad química se refiere a cuánto material se disuelve, en porciento en peso, al estar a determinado pH. Los resultados de esta prueba se muestran en las Figuras 22 y 23 para los biopolímeros y para los biocompositos, respectivamente.

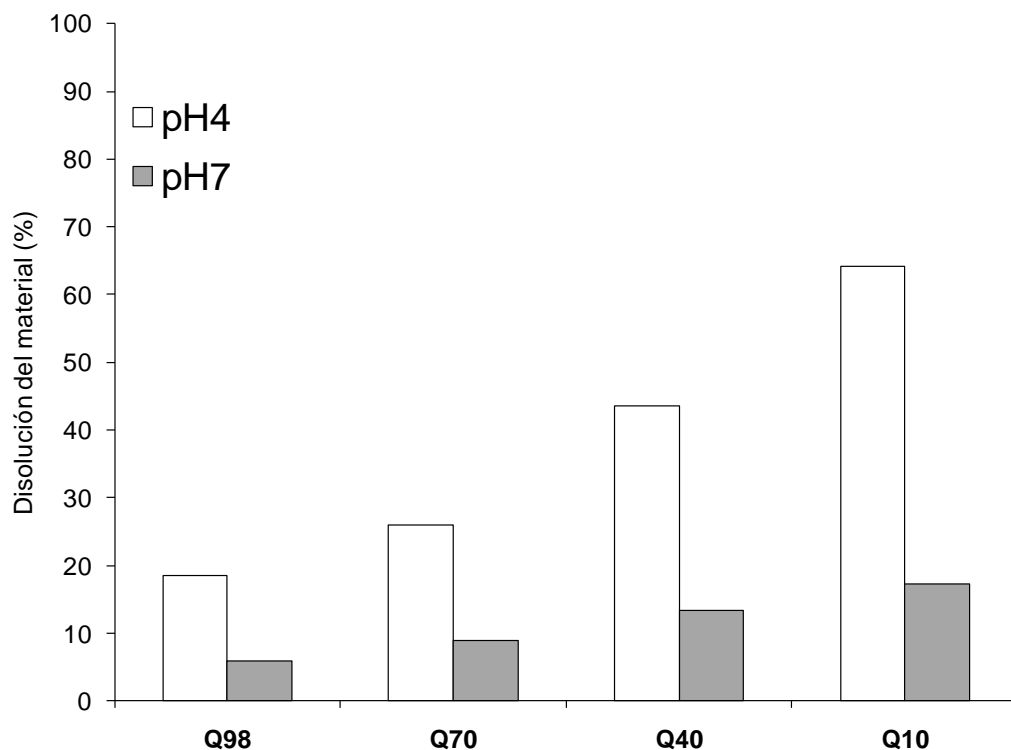


Figura 22. Estabilidad química de los biopolímeros a pH 4 y 7

En la Figura 22 se muestra cómo a pH 4 el porcentaje de disolución del material es mayor del 20%, sin embargo a pH 7 la disolución de material es menor del 20%, y se puede ver que a menor grado de acetilación aumenta la solubilidad de los biopolímeros.

El biopolímero con °DA 10 corresponde a un quitosano, el cual tiene menos grupos acetilamida y mas grupos amino que a pH 4 se encuentran protonados y son capaces de formar puentes de hidrogeno con el agua, lo cual hace que se abran sus cadenas y aumente su solubilidad.

Para el caso del biopolímero con °DA de 98 (quitina), tiene menos grupos amino y es más difícil que interactúen con el agua, por lo que disminuye su solubilidad.

Las condiciones óptimas para trabajar con los biopolímeros son a pH 7 para evitar la solubilidad de dichos materiales.

En la Figura 23 se muestran los resultados de la estabilidad química de los biocompositos.

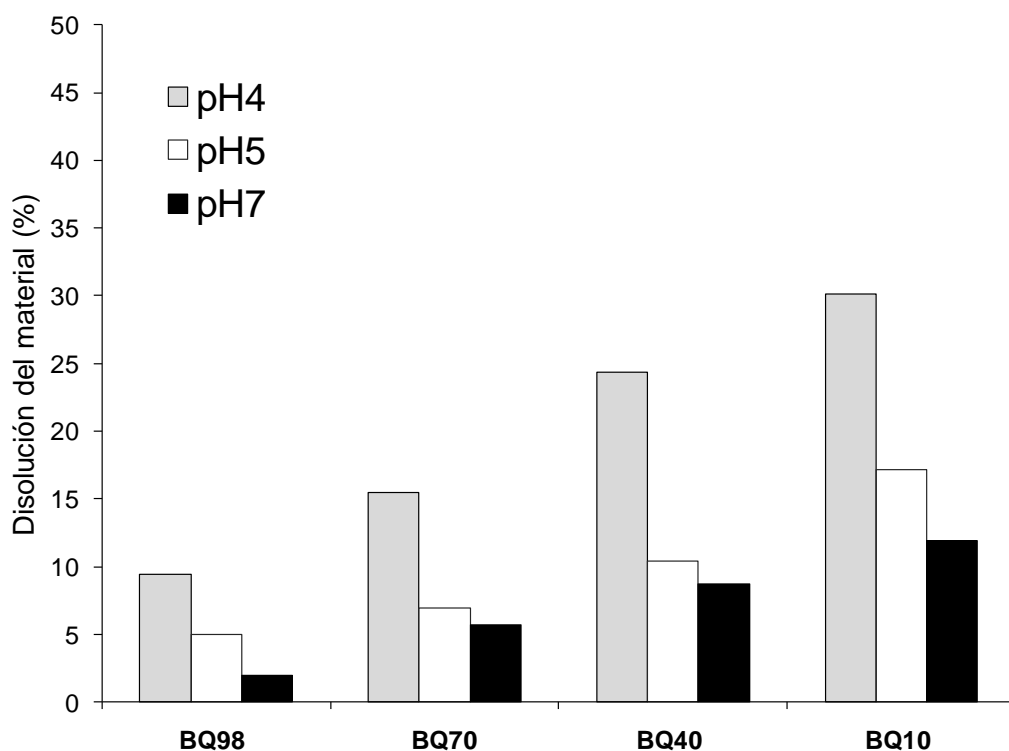


Figura 23. Estabilidad química de los biocompositos a pH 4, 5 y 7

La Figura 23 muestra cómo aumenta la solubilidad de los biocompositos al disminuir el °DA y el pH, esto es porque el quitosano es soluble en medios ácidos. También se puede ver que el biocomposito BQ98 a pH 7 es soluble en un 2%, mientras que a pH 5 es soluble en 5% y de 9% a pH 5, para el biocomposito BQ70

el porcentaje de disolución es de 15% a pH4, de 7% a pH5 y de 6% a pH 7 y comparados con los otros biocompositos a base de quitosano (BQ40 y BQ10) el porcentaje de disolución va desde un 10% hasta el 30%. El poliuretano al interactuar con los grupos de la funcionales (acetilamida, amino, hidroxilo) de la quitina o del quitosano forma grupos urea y uretanos, que son más estables [52], es decir, sus cadenas casi no se protonan por lo se abren menos y la solubilidad de los biocompositos es menor que la de los biopolímeros puros, lo cual confirma la bondad de soportar a los biopolímeros en una matriz polimérica [50].

7.8 Pruebas de adsorción de cadmio y plomo en lote

Se obtuvieron isotermas de adsorción de cadmio y plomo a diferentes valores de pH y 25 °C de los biopolímeros y de los biocompositos con diferente grado de acetilación, las cuales se ajustaron al modelo de Langmuir. Las Figuras 24-30 muestran las isotermas obtenidas del proceso de adsorción.

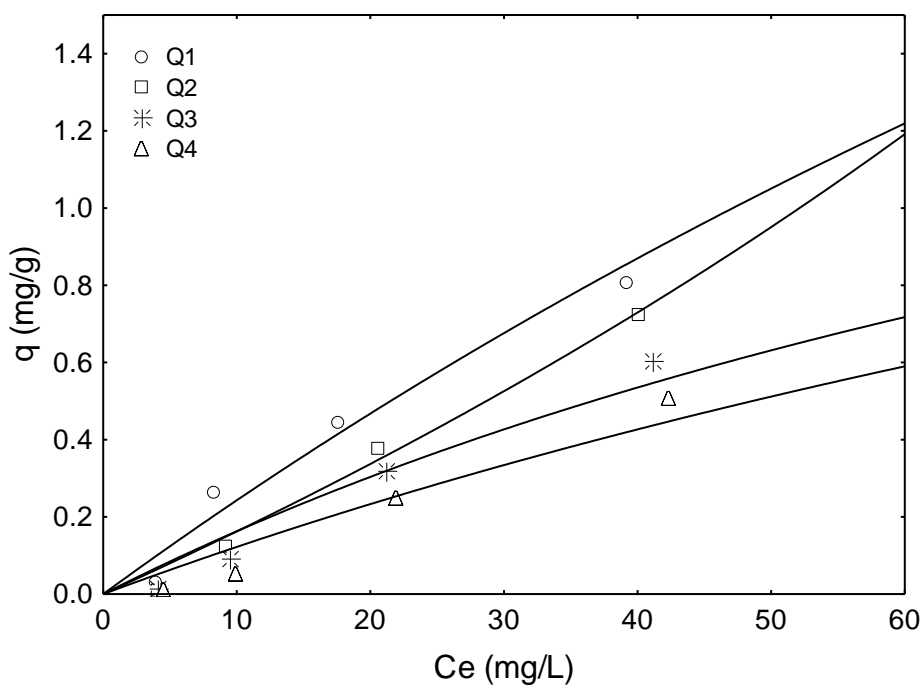


Figura 24. Isotermas de adsorción de cadmio a pH 4 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.

La capacidad de adsorción de los biopolímeros de quitina y quitosano con diferente grado de acetilación es de 0.5 a 1.2 mg/g aproximadamente a una concentración en el equilibrio de 60 mg/L, y en el siguiente orden $Q1 > Q2 > Q3 > Q4$ que corresponde a los siguientes grados de acetilación ($^{\circ}DA$): 98%, 70%, 40% y 10%. Como el $^{\circ}DA$ corresponde al porcentaje de grupos acetilamida que contiene el biopolímero, se puede decir que a mayor cantidad de grupos acetilamida mayor capacidad de adsorción, y a menor $^{\circ}DA$ mayor cantidad de grupos amino (pK_a 5.9), los cuales se encuentran parcialmente protonados a pH de 4 y son los que mostraron mayor porcentaje de disolución, por lo que disminuye su capacidad de adsorción.

Al soportar los biopolímeros en una matriz de poliuretano se puede observar que aumenta su capacidad de adsorción de cadmio a pH 4, como se muestra en la Figura 25.

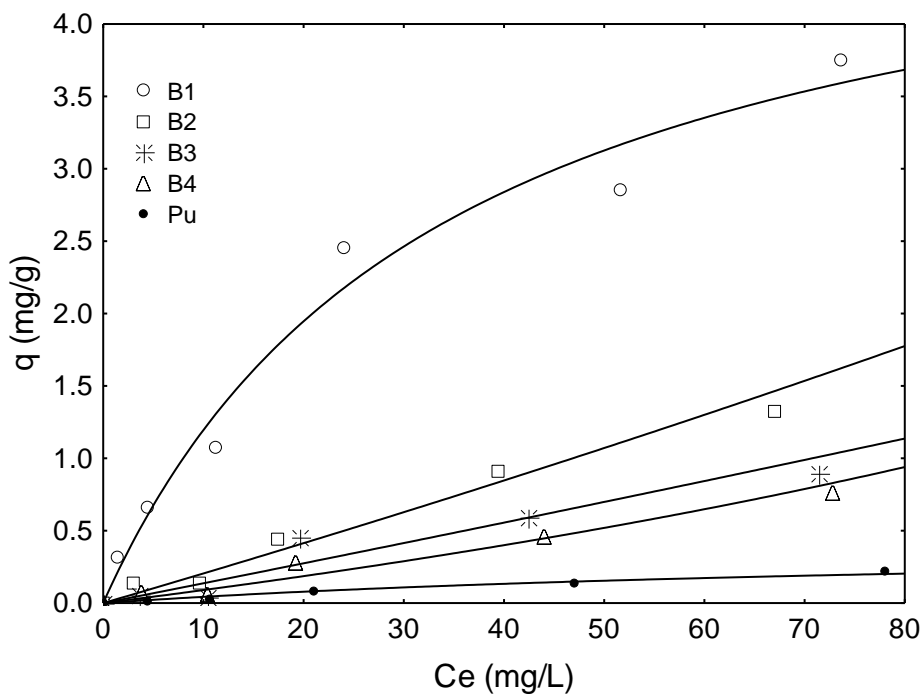


Figura 25. Isotermas de adsorción de cadmio a pH 4 y 25 °C de los biocompositos con diferente $^{\circ}DA$.

En la Figura 25 se muestran las isothermas de adsorción de cadmio a pH 4 de biocompositos con diferente °DA, en esta isoterma se puede ver que el biocomposito 1(B1) tiene una mayor capacidad de adsorción de cadmio a pH de 4, seguida del biocomposito 2, biocomposito 3 y finalmente el biocomposito 4, es decir, la capacidad de adsorción es mayor a mayor grado de acetilación: 98%>70%>40%>10%. Cabe señalar que el poliuretano (material de referencia o blanco) logra adsorber cadmio, aunque en baja cantidad, y esto ayuda a que aumente la capacidad de adsorción de los biopolímeros soportados (biocompositos).

A pH de 5 aumenta la capacidad de adsorción de los biopolímeros como se puede ver en la Figura 26.

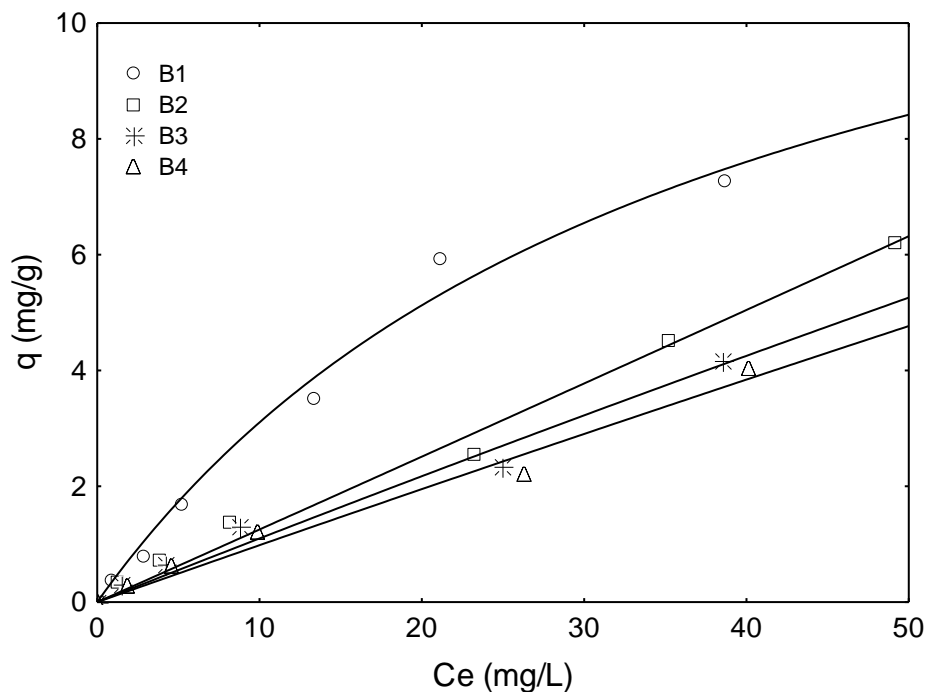


Figura 26. Isothermas de adsorción de cadmio a pH 5 y 25°C de los biocompositos con diferente °DA.

En la Figura 26 se muestran las isothermas de adsorción de cadmio a pH 5 de biocompositos con diferente °DA, en esta isoterma se puede ver que el biocomposito 1 (B1) tiene una mayor capacidad de adsorción de cadmio, seguida

del biocomposito 2, biocomposito 3 y finalmente el biocomposito 4, es decir, la capacidad de adsorción es mayor a mayor grado de acetilación, este efecto se debe a que a pH 5 los grupos amino se encuentran protonados, pero en menor cantidad que a pH 4, lo que reduce su capacidad de adsorción a pH 4, principalmente en los biocompositos B3 y B4 que son a base de quitosano con °DA de 40 y 10 % respectivamente.

Las isotermas de adsorción de cadmio de los biopolímeros a pH 7 se muestran en la Figura 27.

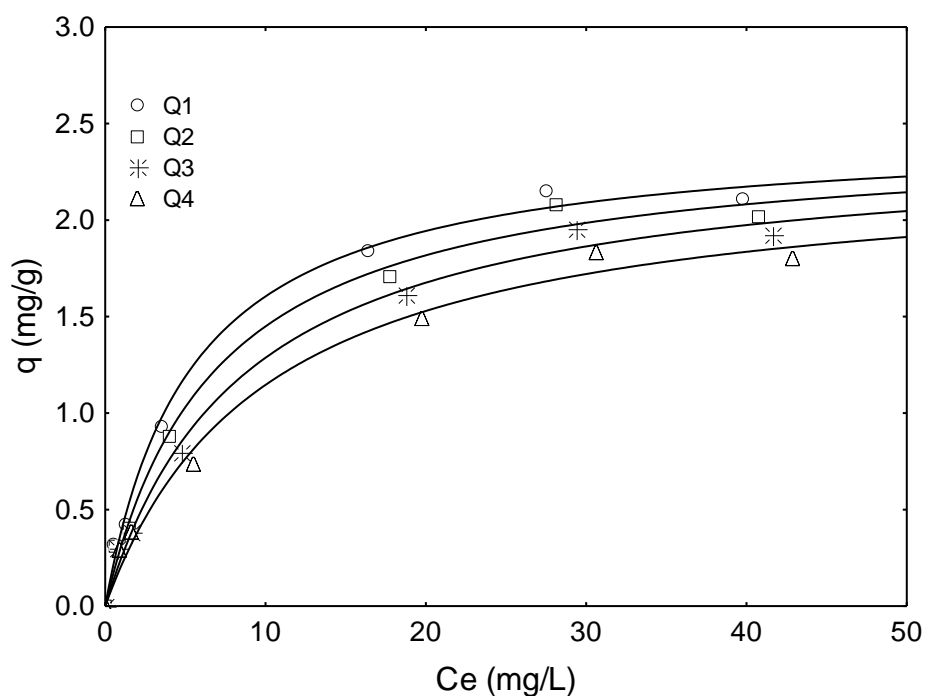


Figura 27. Isotermas de adsorción de cadmio a pH 7 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.

Se puede ver que la capacidad de adsorción de cadmio de los biopolímeros a pH 7 aumenta, siendo mayor para quitina y menor para quitosano. En general la capacidad es mayor que a pH 4 y 5, esto es porque a pH 7 el porcentaje de disolución de los biocompositos es menor del 10% y los grupos amino están

menos protonados, generando mayor cantidad de sitios disponibles para realizar la adsorción de cadmio.

Tanto las isotermas como los espectros de la quitina y del quitosano siguen el mismo comportamiento, es decir, al aumentar el pH aumenta la capacidad de adsorción y aumenta la intensidad de los grupos funcionales que pueden participar en el proceso de adsorción de cadmio.

La capacidad de adsorción de los biocompositos a pH 7 también es mayor que a valores de pH de 4 y 5 y se puede observar en la Figura 28.

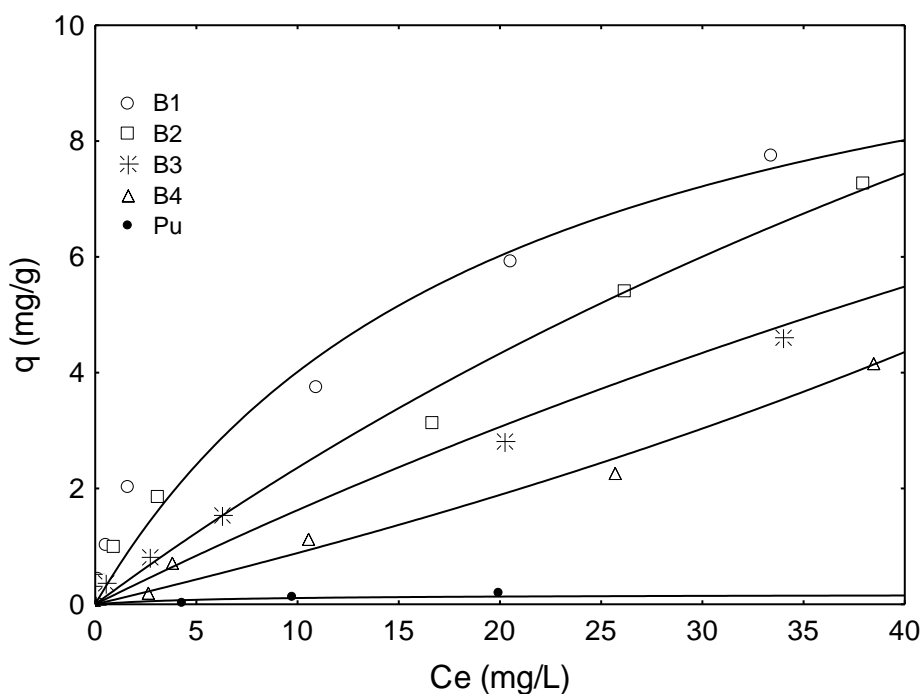


Figura 28. Isotermas de adsorción de cadmio a pH 7 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.

La capacidad de adsorción de los biocompositos a pH 7 es mayor que a pH 4 y 5, esto se debe a que los grupos amino se encuentran menos protonados, lo que aumenta la disponibilidad de grupos capaces de adsorber cadmio.

La capacidad de adsorción se ve favorecida en el siguiente orden B1>B2>B3>B4 y al aumentar el pH aumenta la capacidad de adsorción.

La capacidad de adsorción de estos biocompositos es aproximadamente de 6 a 8 mg/g de biocomposito a pH de 7.

Las isothermas de adsorción de plomo solo se realizaron a pH de 4 para evitar precipitación de plomo a pH más elevados. Según lo muestra el diagrama de especiación en la parte de antecedentes.

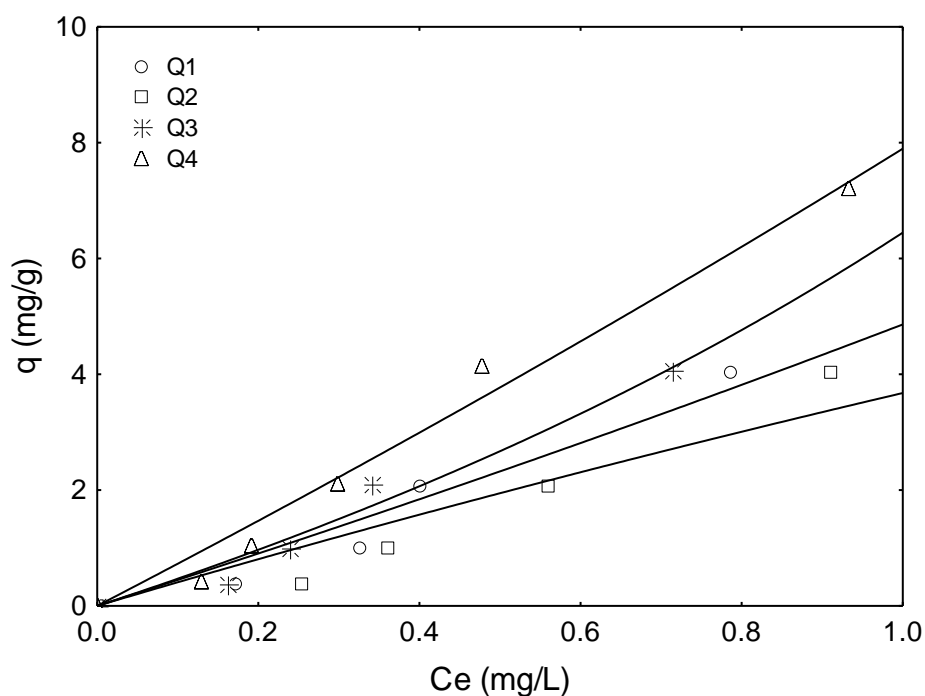


Figura 29. Isothermas de adsorción de plomo a pH 4 y 25 °C de los biopolímeros quitina y quitosano con diferente °DA.

En la Figura 29 se puede observar que la capacidad de adsorción de plomo a pH 4 es mayor para las muestras de quitosano (Q3 y Q4), pero tal vez no sea porque ocurrió el proceso de adsorción, sino que a este pH el quitosano abre sus cadenas y formar un gel por lo que puede atrapar al plomo, esto es una propiedad por la cual se ha usado como coagulante y floculante en el tratamiento de agua. Al

gelificar arrastra las partículas que se desean remover del efluente que se esté tratando, en este trabajo pudo ocurrir este proceso y por eso se ve incrementada la capacidad de adsorción de los quitosanos en estudio.

Para el caso de adsorción de plomo en los biocompositos fue necesario realizar la evaluación con concentraciones superiores a 100 mg/L para poder obtener la isoterma de adsorción completa. Las concentraciones que se utilizaron fueron de 200, 400, y 600 mg/L. y las isotermas que se obtuvieron se muestran en la Figura 30.

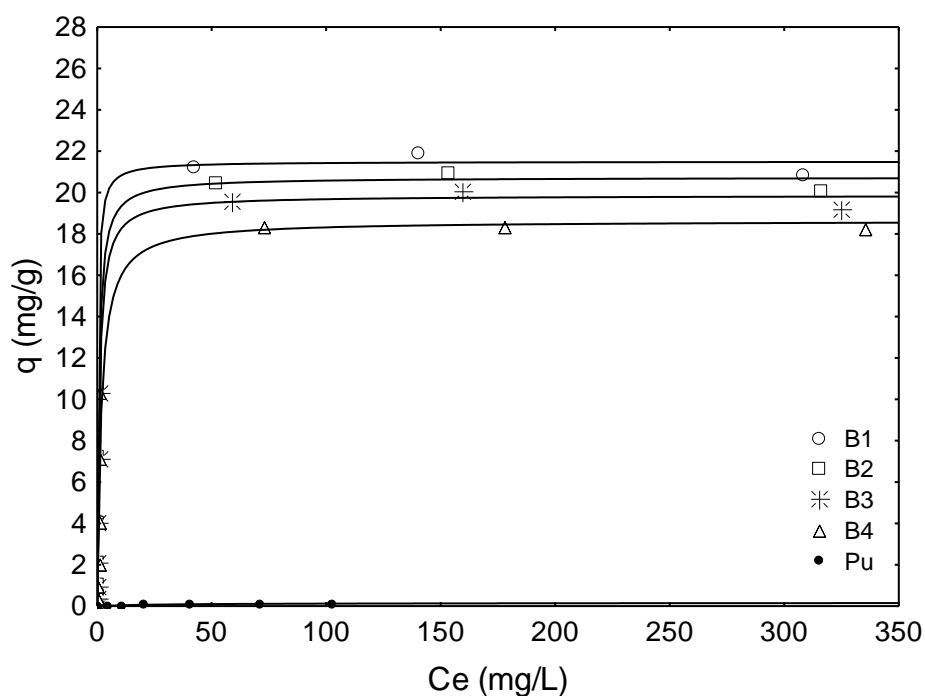


Figura 30. Isotermas de adsorción de plomo a pH 4 y 25 °C de los biocompositos con diferente °DA.

La capacidad de adsorción de plomo de los biocompositos es mucho mayor que para cadmio y en la Figura 30 se muestra la máxima capacidad de adsorción. El biocomposito 1 es el que tiene la mayor capacidad de adsorción al igual que para cadmio; posiblemente debido a la mayor cantidad de grupos acetilamida

disponibles, y que dada su estructura podrían tener un efecto de “jaula” sobre el catión metálico, esto es que como los grupos colgantes de la cadena polimérica de la quitina son grupos acetilamida, que son más largos que los del quitosano (grupos amino), pueden disponerse de una forma que encierren al ion de plomo (Pb^{2+}).

Por otro lado, la adsorción de plomo se ve más favorecida debido a sus propiedades, es decir, a su radio iónico Cd^{2+} es 0.97 Å y el de Pb^{2+} 1.2 Å, electronegatividad Cd 1.7, Pb 1.9, al tipo de orbitales disponibles que tienen, en el caso de Cd: $[Kr] 4d^{10}5s^2$, y para el Pb: $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$, de tal manera que el plomo tiene más orbitales disponibles para compartir y su radio iónico es mayor al igual que su electronegatividad, por lo que es más fácil que sea atraído electrostáticamente por los pares de electrones libres que tienen los grupos funcionales del biocomposito y que ocupen los orbitales libres del plomo.

A continuación se muestra la tabla de los parámetros de ajuste para las isotermas de adsorción del modelo de Langmuir y Freundlich.

Tabla 17. Parámetros de ajuste de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Adsorbato	Material	pH	Parámetros para isoterma de Langmuir			Parámetros para isoterma de Freundlich		
			$q_m * K$ (L/g)	K (mg/g)	R	K (mg/g)	1/n	R
Cd	Q1	4	0.025289	0.004074	0.99558	0.034004	0.87369	0.9958
Cd	B1	4	0.154761	0.029500	0.989	0.330624	0.56425	0.9867
Cd	B4	4	0.008712	-0.00323	0.99357	0.005292	1.18689	0.9908
Cd	Pu	4	0.004819	0.011171	0.98684	0.009882	0.68449	0.9774
Cd	B1	5	0.393204	0.026714	0.99395	0.590411	0.70205	0.9876
Cd	B4	5	0.099069	0.000779	0.99514	0.117916	0.94471	0.9954
Cd	Q1	7	0.459778	0.186559	0.9968	0.547722	0.39292	0.9856
Cd	B1	7	0.603057	0.050209	0.97739	1.275675	0.50797	0.9948
Cd	B4	7	0.083436	-0.00584	0.99581	0.055063	1.19032	0.9936

Cd	Pu	7	0.028519	0.162532	0.78347	0.060596	0.22707	0.7450
Pb	Q1		4.448959	-0.08479	0.99288	4.899776	1.10728	0.9940
Pb	B1	4	63.56817	2.956943	0.99362	8.242393	0.18878	0.9431
Pb	B4	4	10.72276	0.575476	0.98102	5.497171	0.22883	0.9297
Pb	Pu	4	0.005337	0.033741	0.94426	0.013406	0.49012	0.9186

En la Tabla 17 se aprecia que en la mayoría de los casos, los valores de la constante de regresión o de ajuste, r , es mayor en el modelo de Langmuir que en el modelo de Freundlich y por ello se decidió trabajar con el modelo de Langmuir.

La capacidad de adsorción de los biopolímeros y de los biocompositos a pH 4, 5 y 7, para cadmio y a pH 4 para plomo, se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Capacidad de adsorción de cadmio y plomo para los biocompositos y biopolímeros a una concentración en el equilibrio de 40 mg/L y diferente pH y 25 °C.

	Cd a pH4	Pb a pH4	Cd a pH5	Cd a pH7
Material	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)
B1	2.9	21	7.6	8
B2	0.9	20	5.2	7.6
B3	0.6	19	4.4	5.8
B4	0.4	17	3.9	4.2
Q1	0.9			2.2
Q2	0.72			2.1
Q3	0.54			2
Q4	0.46			1.8

En la Tabla 18 se puede comparar la capacidad de adsorción de los materiales obtenidos en éste trabajo, se puede ver que es mayor para los biocompositos, esto es porque al soportar los biopolímeros en una matriz de poliuretano, forma grupos más estables (urea y uretano) que disminuyen su solubilidad y junto con los grupos acetilamida, amino e hidroxilo participan en el proceso de adsorción. La

capacidad de adsorción de cadmio se ve favorecida al aumentar el pH porque el PCC de estos materiales es mayor 7, es decir los grupos funcionales de éstos materiales se encuentran menos protonados a pH 7, mientras que a pH 4 están mayormente protonados lo que ocasiona una repulsión del Cd^{+2} disminuyendo su capacidad de adsorción. La capacidad de adsorción disminuye al disminuir el °DA porque los grupos amino aumentan y esto nos indica que los grupos acetilamida contribuyen fuertemente en el proceso de adsorción.

Los biopolímeros saturados de cadmio a pH 4 se analizaron por espectroscopía FT-IR y los espectros obtenidos se pueden ver en la Figura 31, donde se señalan los principales grupos funcionales de estos biopolímeros que pueden atraer al Cd^{2+} en el proceso de adsorción.

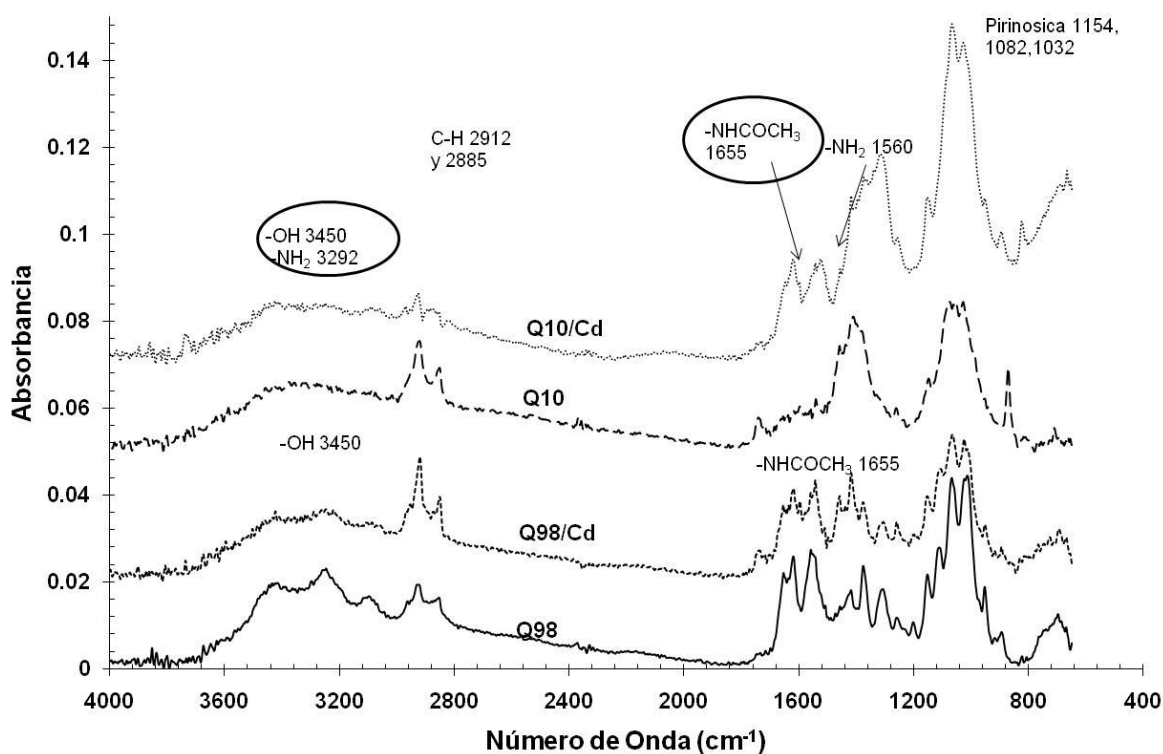


Figura 31. Espectros de los biopolímeros de quitina y quitosano después de la adsorción de Cd a pH 4.

Los espectros de la Figura 31 corresponde a los biopolímeros de quitina y quitosano saturados y sin saturar con Cd^{2+} , se puede ver para el caso de quitina

que la banda del grupo acetilamida (-NHCOCH_3 a 1655 cm^{-1}) disminuye su intensidad de igual forma para la banda pirinósica (1154 cm^{-1}), esto puede ser debido a que el cadmio fue atraído por estos grupos. Para los espectros de quitosano se observa que las bandas de los grupos amino y acetilamida se intensifican, esto se puede deber a que a pH 4 una parte de estos grupos se encuentran protonados y cambia la forma en que vibran las moléculas.

En la Figura 32 se muestran los espectros de los biocompositos 1 y 4 después del proceso de adsorción de Cd^{2+} a pH 4 y de los mismos biocompositos antes de la adsorción.

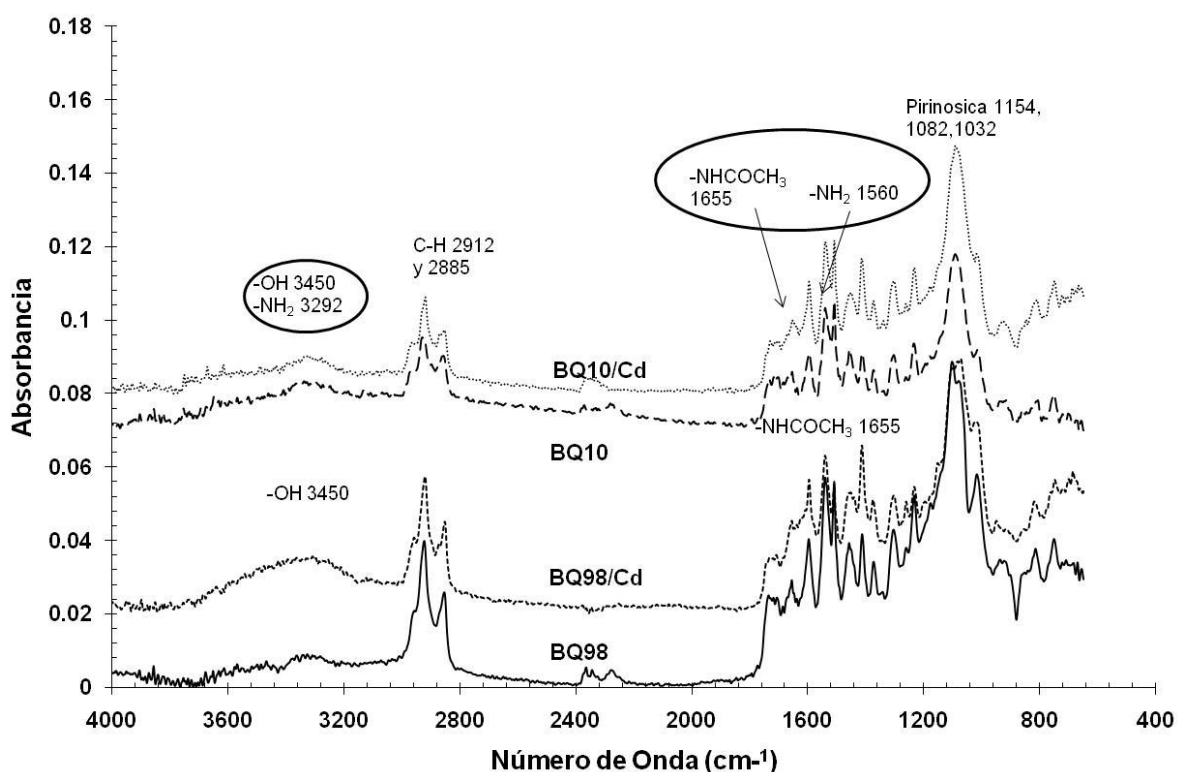


Figura 32. Espectros de los biocompositos a base de quitina (BQ98) y quitosano (BQ10) después de la adsorción de Cd a pH 4.

En la Figura 32 se puede ver como en los espectros del biocomposito 4 cambia la intensidad de la banda del grupo amino a 1560 cm^{-1} , lo cual aumenta después de la adsorción de Cd^{2+} a pH4. Mientras que para el biocomposito 1 se aprecia un cambio en la banda de los -OH , y se ve más definida después de la adsorción de

cadmio, esto puede ser porque el grupo -OH puede participar en el proceso de adsorción de Cd^{2+} .

Los espectros de los biopolímeros de quitina (Q98) y quitosano (Q10) antes y después de la adsorción de plomo a pH 4 se pueden ver en la Figura 33.

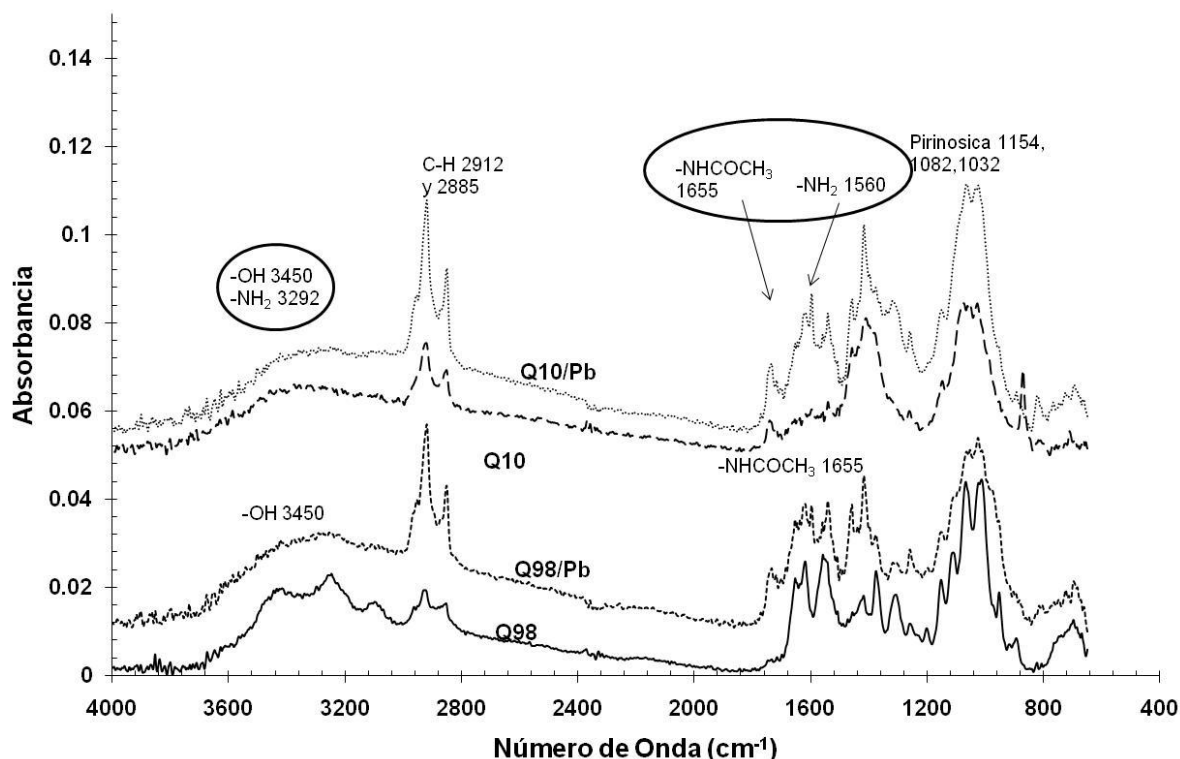


Figura 33. Espectros de los biopolímeros de quitina y quitosano después de la adsorción de Pb a pH 4.

Los espectros de quitina y quitosano después del proceso de adsorción muestran mayor intensidad en las bandas del grupo amino y en la banda pirinósica, esto se puede atribuir a la interacción de estos grupos con el plomo. Cabe mencionar que el quitosano a pH 4 forma un gel y al secarlo se formó una película, la cual se analizó por espectroscopía FT-IR, sin embargo en el espectro aparecieron las bandas correspondientes a los grupos funcionales del quitosano, lo que nos puede indicar que solo se modificó la estructura del quitosano.

En la Figura 34 se muestran los espectros de los biopolímeros con base en quitina (BQ98) o quitosano (BQ10) antes y después de adsorber plomo a pH 4.

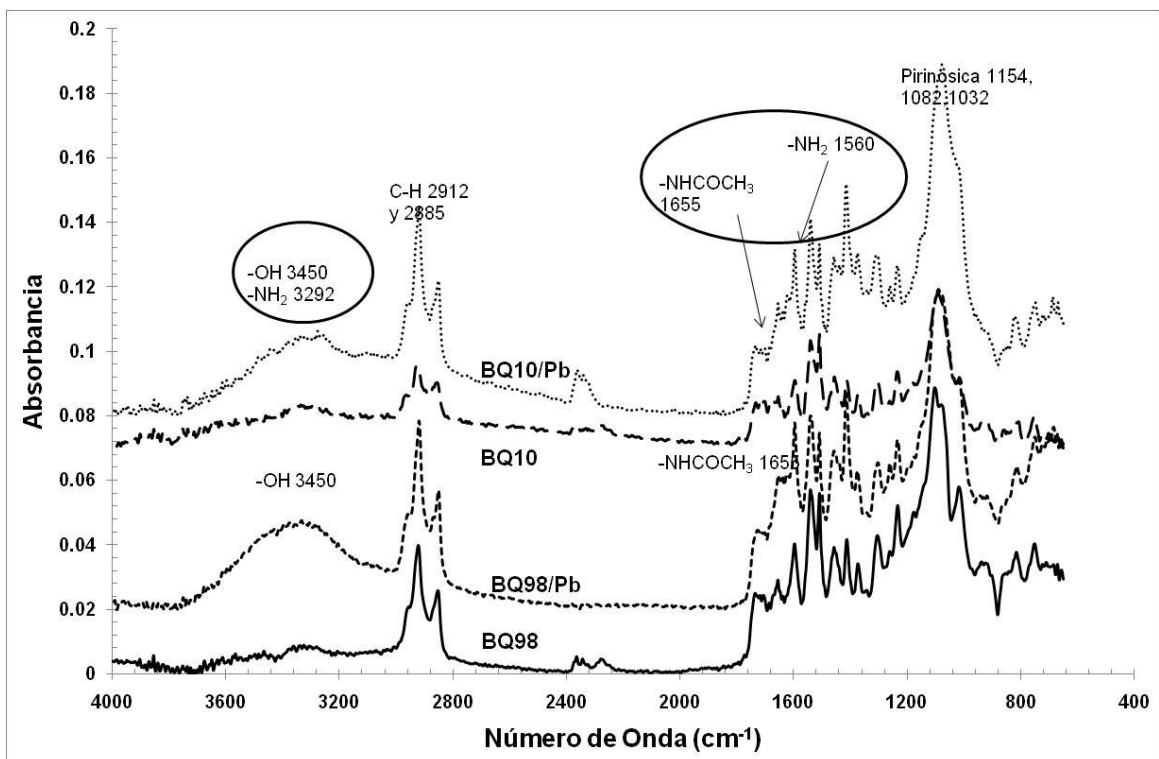


Figura 34. Espectros de los biocompositos a base de quitina (BQ98) o quitosano (BQ10) después de la adsorción de Pb a pH 4.

En la Figura 34 se puede ver que los espectros de quitina y quitosano después de adsorber plomo tienen mejor definidas las bandas de sus grupos funcionales y con una mayor intensidad que las de los biopolímeros antes de adsorber plomo. Esto puede ser por la interacción de los grupos funcionales con el plomo.

En general, los espectros de los biocompositos tienen mejor definidas las bandas de los grupos funcionales comparados con los espectros de los biopolímeros. De esta manera se puede decir que la matriz polimérica mejora las propiedades de los biopolímeros aumentando su capacidad de adsorción y disminuyendo la solubilidad de dichos materiales.

Los posibles mecanismos de adsorción de cadmio a pH 7, y de plomo a pH 4 para el biocomposito a base de quitina y quitosano se proponen y muestran en las Figuras 35-38, estos mecanismos se realizaron mediante el software (ChemSketch).

Las Figuras 35 y 36 muestran las posibles interacciones del cadmio con los grupos funcionales y se sugiere que hay una mayor cantidad de interacciones con el biocomposito a base de quitina. Estas interacciones pueden ser de los grupos uretano y urea, de los grupos acetilamida, y los grupos hidroxilo, con el cadmio. En tanto que para el caso del biocomposito a base de quitosano puede haber menos interacciones porque una parte de los grupos amino se encuentra protonada, lo cual estaría creando repulsión del Cd^{2+} , y solo los grupos amino que no están protonados pueden participar en el proceso de adsorción, a través de su par de electrones desapareados, junto con los demás grupos funcionales que tiene.

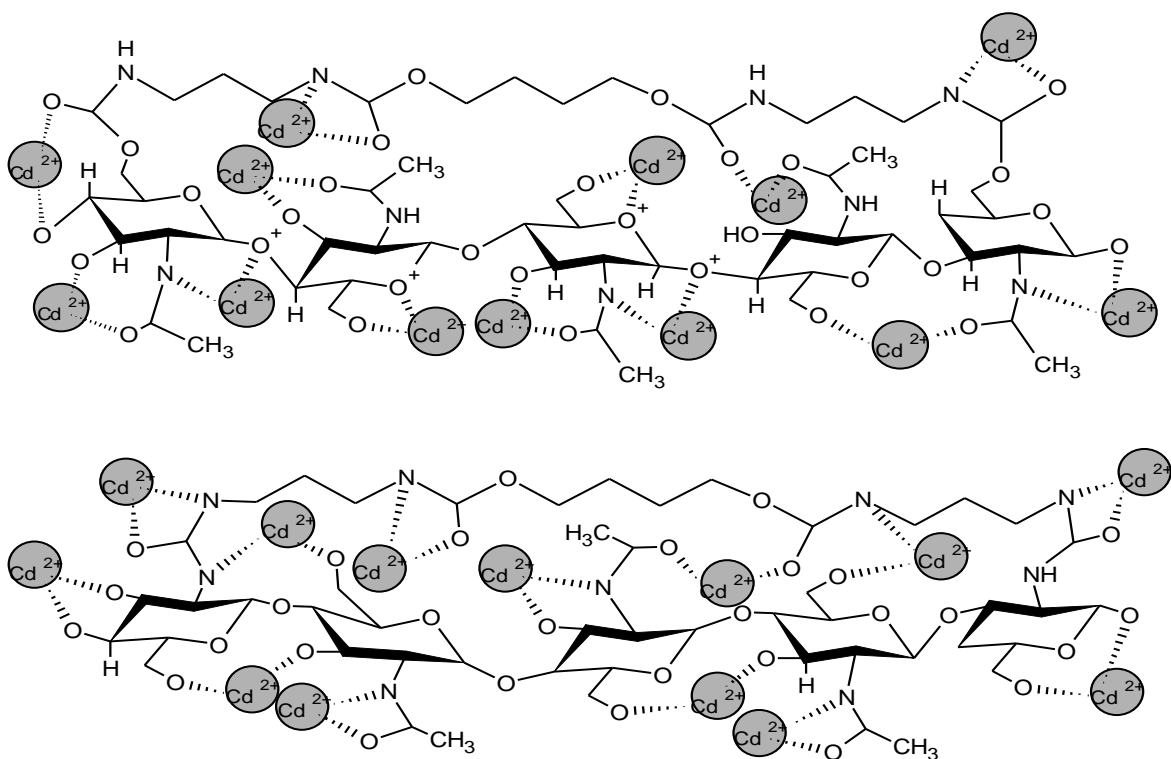


Figura 35. Posibles mecanismos de adsorción de cadmio en el biocomposito a base de quitina (BQ98) a pH 7.

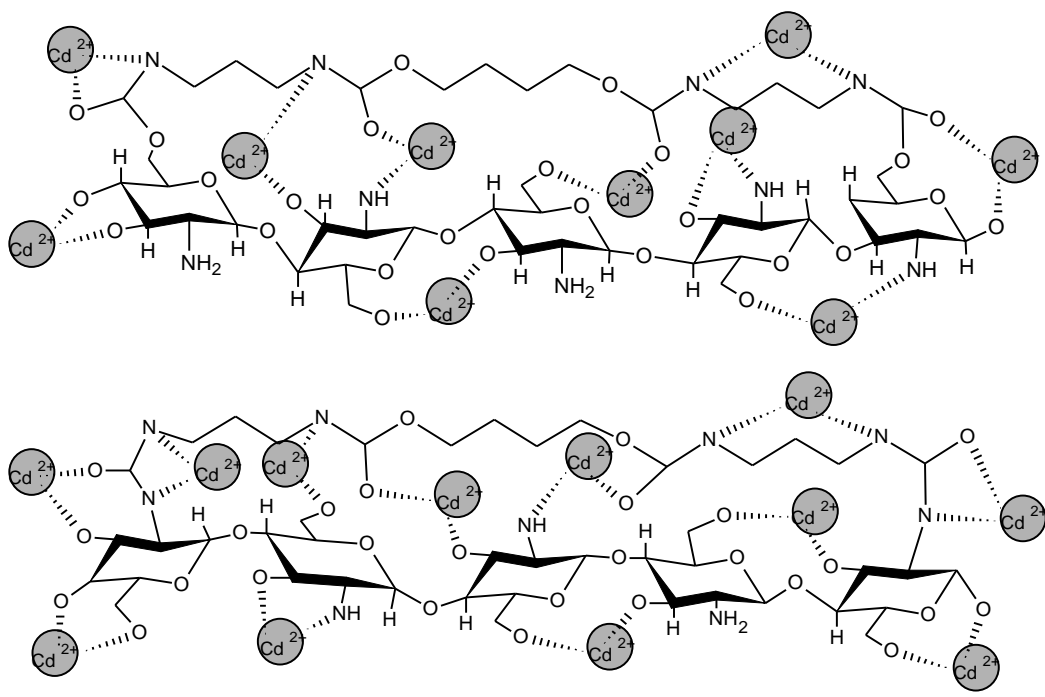


Figura 36. Posibles mecanismos de adsorción de cadmio en el biocomposito a base de quitosano (BQ10) a pH 7.

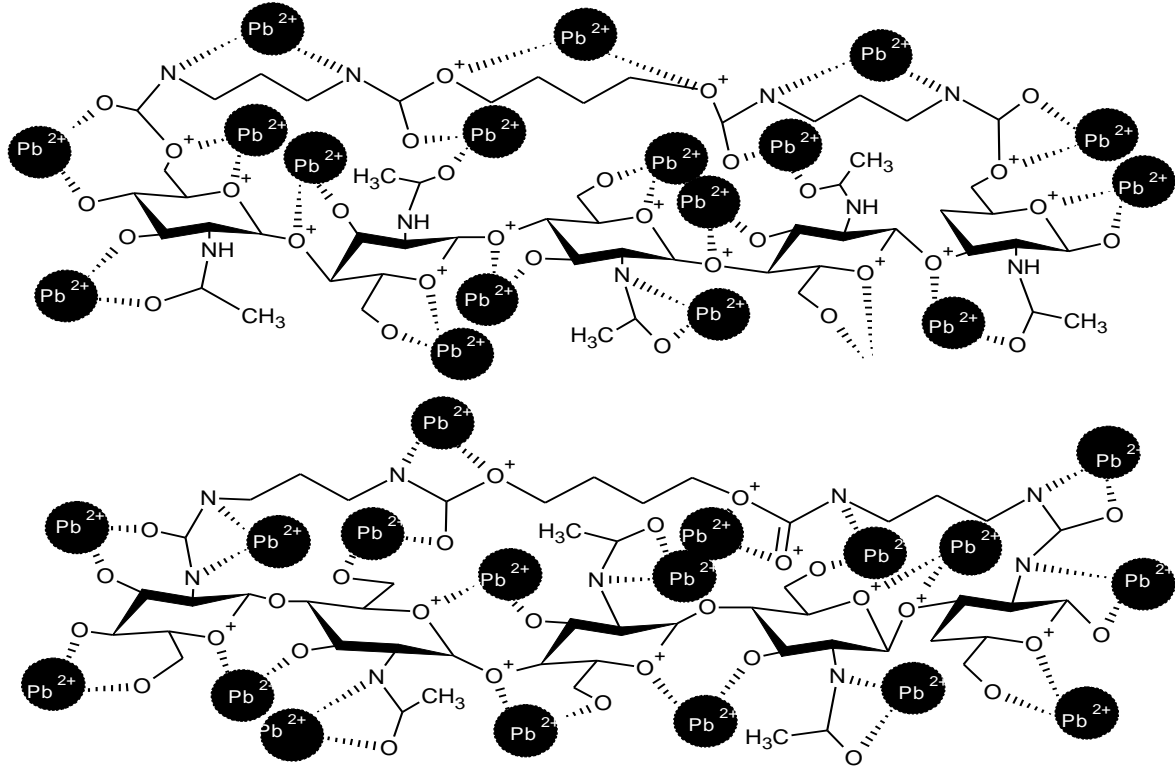


Figura 37. Posibles mecanismos de adsorción de plomo en biocomposito a base de quitina (BQ98) a pH 4.

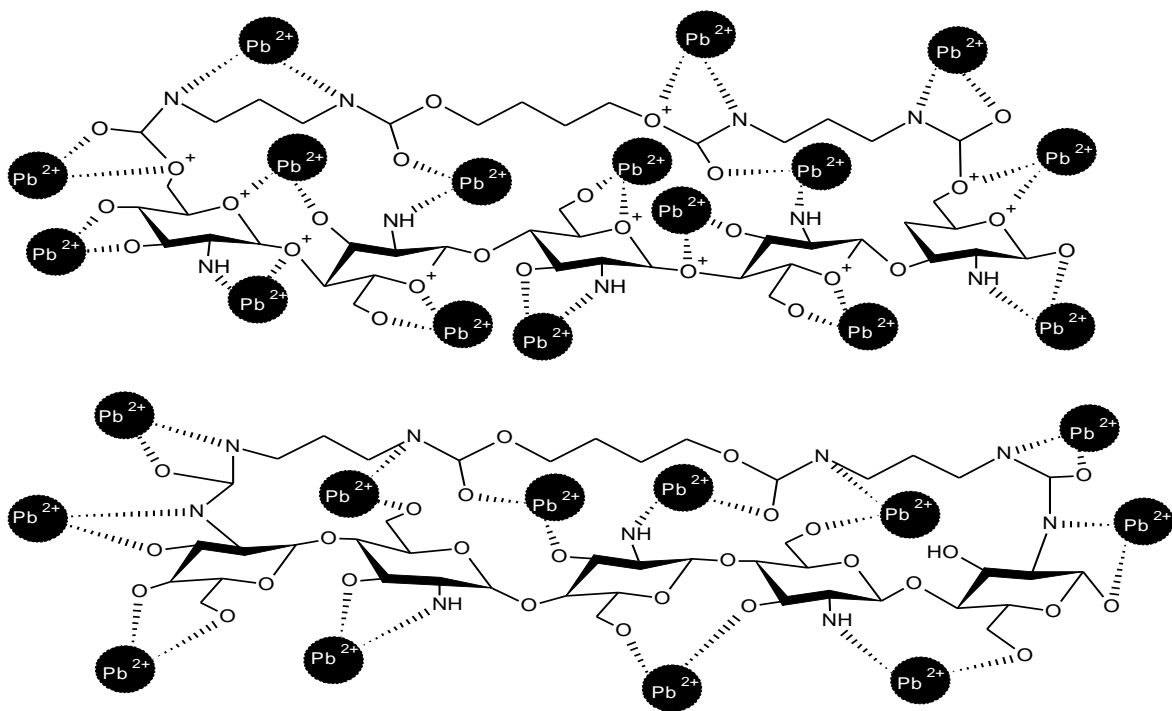


Figura 38. Posibles mecanismos de adsorción de plomo en biocomposito a base de quitosano (BQ10) a pH 4.

En las Figuras 37-38 se representa la atracción de los cationes metálicos de plomo por los oxígenos de los grupos uretano, urea, hidroxilos y por el nitrógeno de los grupos amino.

Como el plomo tiene un radio iónico mayor al del cadmio, es más fácilmente atraído por el oxígeno y por el nitrógeno que forman parte de los grupos funcionales de los biocompositos a base de quitina y quitosano.

7.9 Desorción de biocompositos saturados con cadmio y plomo.

Con la finalidad de dilucidar acerca de si la adsorción de los iones metálicos se llevó a cabo por atracción electrostática y para evaluar si el material es susceptible de ser reutilizado; se realizó el proceso de desorción. En la Figura 39 se puede ver el porcentaje de desorción de cadmio y plomo del biocomposito 1 en agua desionizada y en presencia de EDTA a diferente pH.

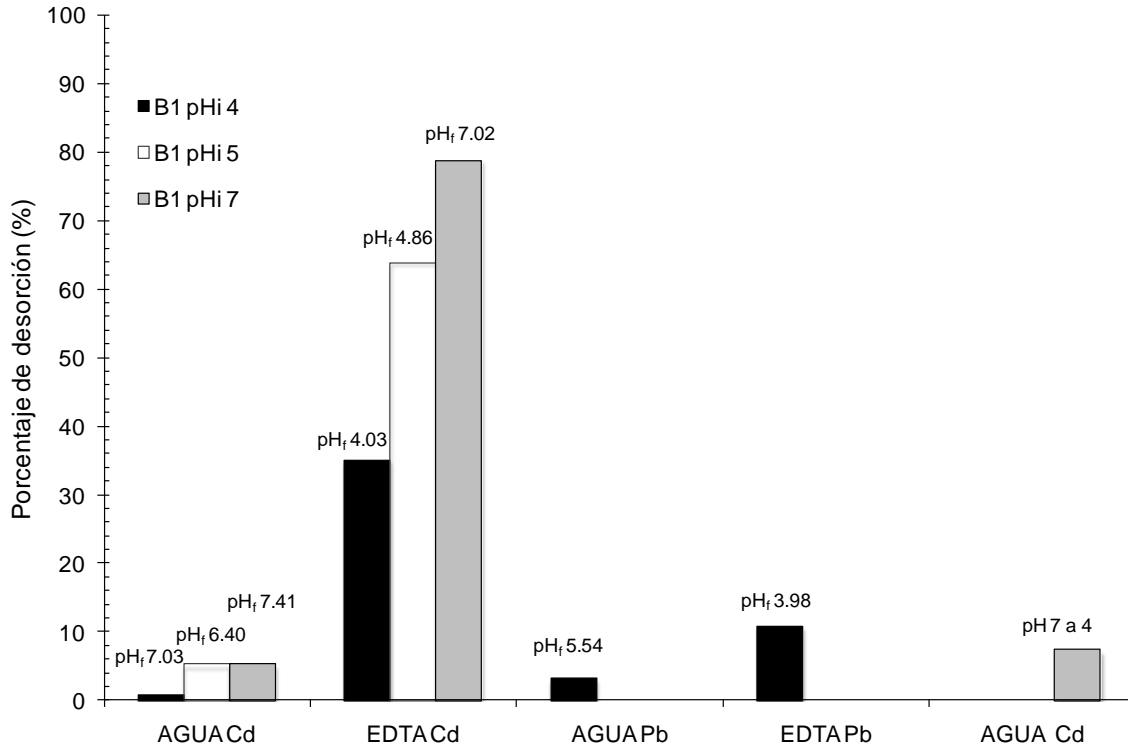


Figura 39. Porcentaje de desorción de cadmio en agua y EDTA a diferentes valores de pH de adsorción.

En la Figura 39 se aprecia que fue mayor el porcentaje de desorción de cadmio (aproximadamente el 80%) en presencia de EDTA y a pH 7, mientras que en presencia de agua a pH 7 dicho porcentaje es menor del 10%. Esto se debe a que el EDTA es un agente quelante fuerte que compite por los iones de cadmio y en agua desionizada solo se remueven los iones que se quedaron en la superficie del biocomposito. A pH menor de 7 la capacidad de desorción disminuye, y se puede ver como a pH 4 en EDTA es menor del 40% mientras que en agua es menor del 2%, de igual forma se muestra que la capacidad de desorción de plomo fue de 11% en presencia de EDTA, la cual es menor en agua, 3%.

Esto es indicativo de que la adsorción se lleva a cabo por un proceso de atracción electrostática y acomplejamiento; siendo el último el proceso predominante, por ello, aunque haya un cambio en el pH de la solución, la desorción fue baja; pero en presencia de un agente quelante o complejante fuerte como el EDTA, hubo una desorción importante de los cationes de cadmio. Por otro lado, el complejo que se

forma entre plomo-biocomposito es más estable, lo cual se observa en la menor capacidad de desorción.

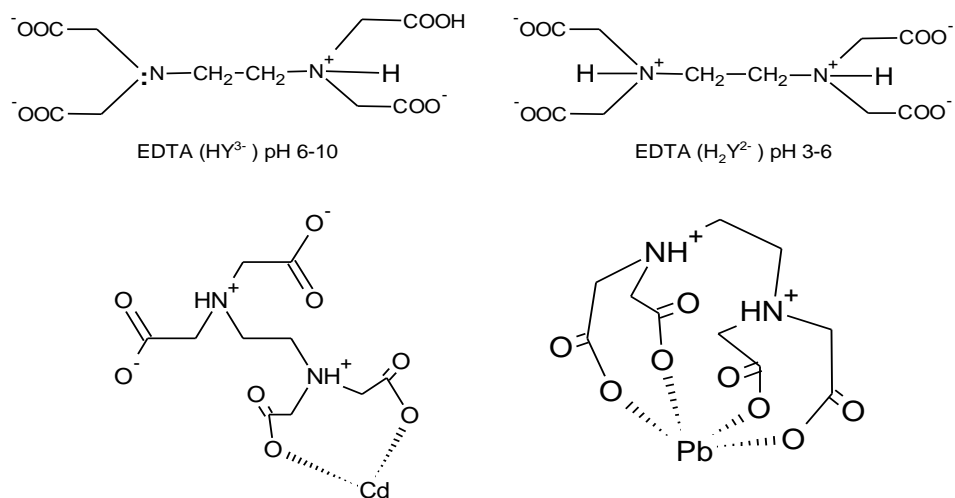


Figura 40. Posibles mecanismos de desorción de cadmio y plomo con EDTA.

Como el EDTA es un agente quelante fuerte que puede complejar metales, y cadmio es un metal divalente mientras que el plomo es tetravalente, se requiere más EDTA para desorber plomo que cadmio, como se muestra en la Figura 40: cuando se forma el complejo cadmio-EDTA, el EDTA aún posee sitios disponibles para atrapar otro ión de cadmio, mientras que el plomo interacciona con los cuatro sitios disponibles del EDTA [53].

Los resultados de desorción usando EDTA indican que el biocomposito se puede reutilizar en el procesos de adsorción de cadmio y tal vez en la adsorción de plomo, lo anterior debido a que es necesario llevar a cabo experimentos de desorción a concentraciones mayores de EDTA para optimizar el proceso.

7.10 Comparación de la capacidad de adsorción de los biocompositos con otros materiales.

Cuando se sintetizan nuevos materiales adsorbentes, es necesario contrastar su capacidad de adsorción con la de materiales disponibles en el mercado o que hayan sido estudiados previamente. Por lo anterior, en la Tabla 19 se presentan

los valores de las capacidades de adsorción de diferentes materiales comerciales o previamente estudiados, aunados a los sintetizados en el presente trabajo.

Tabla 19. Comparación de la capacidad de adsorción de Cd del biocomposito a base de quitina con diferentes materiales a una concentración en el equilibrio 40 mg/L, pH 7 y 25°C.

Material	Contaminante	q (mg / g_{material})	Referencia
CF-400	Cd ²⁺	2.5	[2]
Quitosano °DA 66.3 %	Cd ²⁺	7	[2]
Biocomposito a base de quitina (BQ98)	Cd ²⁺	8	Este trabajo

Tabla 20. Comparación de la capacidad de adsorción de Pb del biocomposito a base de quitina con diferentes materiales a una concentración en el equilibrio de 0.2 mg/L, pH 4 y 25°C.

Material	Contaminante	q(mg / g_{material})	Referencia
Quitosano	Pb ²⁺	0.16	[41]
Quitosano °DA 66.3 %	Pb ²⁺	2.9	[2]
Biocomposito a base de quitina (BQ98)	Pb ²⁺	4	Este trabajo

Como se puede ver en las Tablas 19 y 20, el biocomposito obtenido en esta investigación tiene una capacidad de adsorción de cadmio similar a la de otros materiales, e incluso mayor para el caso de la adsorción de plomo, lo cual los hace atractivos y competitivos para su uso con tal fin.

8. Conclusiones

En este trabajo se realizó la extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón y la desacetilación parcial de esta para obtener biocompositos y evaluar su capacidad de adsorción de iones de cadmio y plomo, disueltos en agua. A partir de los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

- Es posible el control del grado de acetilación en quitina, mediante la manipulación adecuada de los parámetros de proceso durante la desproteización y desmineralización de ésta.
- La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, es una técnica adecuada para caracterizar confiablemente quitina, cuyo grado de acetilación sea mayor al 60 %.
- La valoración potenciométrica es una técnica confiable para caracterizar quitinas con grado de acetilación no mayor al 50 %, es decir, quitinas que se consideran como quitosanos.
- Es posible la adsorción de cadmio y plomo, disueltos en agua, por medio de biocompositos compuestos de quitina con poliuretano.
- El grado de acetilación de la quitina influye en la capacidad de adsorción de cadmio y plomo. Entre mayor sea el grado de acetilación, mayor es la capacidad de adsorción de dichos iones.
- El grupo acetilamida tiene un papel importante en la adsorción de iones metálicos, siendo más significativo que el de los demás grupos funcionales presentes en la quitina. Es probable que el grupo acetilamida tenga un efecto de “jaula” en los iones metálicos y por ello los retiene mayormente, comparado con los otros grupos funcionales.
- La capacidad de adsorción de los biocompositos depende no solo del grado de acetilación, sino también de las características del ion a adsorber. El plomo fue adsorbido en mayor cantidad, presumiblemente por su mayor radio iónico y electronegatividad que las correspondientes al cadmio.
- El mecanismo de interacción entre los iones metálicos analizados y los biocompositos parece que es por dos vías: la atracción electrostática y la formación de complejos.

- A partir de los resultados de desorción, la formación de complejos entre los iones y los biocompositos, es la vía predominante por la que ocurre la interacción entre éstos, más que por atracción electrostática.
- Los biocompositos sintetizados son susceptibles de regenerarse, ya que se puede desorber el ion adsorbido mediante el uso de EDTA, hasta un 80 %.
- Los valores de adsorción de ambos iones, Cd^{2+} y Pb^{2+} , son comparables e incluso mayores a los reportados con el uso de materiales comerciales.

9. Perspectivas

Con base a las conclusiones hechas, se plantean las siguientes perspectivas para el presente proyecto:

- Realizar estudios para determinar el número de grupos funcionales disponibles en el biocomposito, y con ello poder calcular la capacidad de adsorción teórica del material.
- Hacer pruebas de cinética de adsorción de los contaminantes.
- Realizar pruebas de adsorción de Cd^{2+} a concentraciones mayores de 100 ppm.
- Hacer pruebas de adsorción de cadmio y plomo en columnas, utilizando como adsorbente el biocomposito.
- Buscar una técnica adecuada para determinar las interacciones del poliuretano con el biopolímero.
- Llevar a cabo el estudio de adsorción simultánea de ambos iones.
- Realizar la evaluación de la capacidad de adsorción de un biocomposito seleccionado, en presencia de otros iones y materia orgánica.

10. Presentación en congreso

Poster titulado *“Estudio de los factores que afectan el proceso de extracción de quitina a partir de cáscaras de camarón para su posterior uso en biocomposito”* En el congreso internacional *“2nd IWA Mexico Young Water Professional Conference 2010 (MexicoYWP2010)”* organizado por el Instituto de Ingeniería UNAM en la ciudad de Querétaro del 12 al 14 de Abril de 2010.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. www.conagua.gob.mx 25 de Septiembre del 2009
2. J. R. Rangel-Mendez et al., Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials* 2009 (162): 503-511
3. Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials B97* (2003): 219–243.
4. Dávila-Rodríguez, J.L., et al., Synthesis of a chitin-based biocomposite for water treatment: optimization for fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009. 130(8) 718-726
5. Díaz de Apodaca et al. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , *Revista iberoamericana de polímeros*, 2007 volumen 8(1): 20-37.
6. Strachota, A. et al. Chitosan–Oligo (silsesquioxane) Blend Membranes: Preparation, Morphology, and Diffusion Permeability, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, Vol. 11, No. 3, September 2001 (© 2002) 165-182
7. Agulló, E., *Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Pontificia Universidad católica del Perú / Fondo Editorial (2004). Editora: Ana Pastor de Abram.
8. Lárez-Velásquez, C., Algunos uso del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de polímeros* 2003. 4(2) 91-109.
9. Caprile, M.D. *Obtención y utilización de quitina y quitosano a partir de desechos de crustáceos*. España 2006. dcaprile@gmail.com
10. Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N.; “Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials”; *J. Agric. Food Chem.* 2004.(52) 5606-5611.
11. Jin, L.; Bai, R.; “Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads”; *Langmuir* 2002(18), 9765-9770.

12. Gotoh, T.; Matsushima, K.; Kikuchi, K.I.; "Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions"; *Chemosphere* 2004 (55) 135-140.
13. Randall, J. M.; Randall, V. G.; McDonald, G. M.; Young, R. N.; Masri, M. S.; "Removal of Trace Quantities of Nickel From Solution"; *Journal of Applied Polymer Science* 1979 (23) 727-732.
14. Udaybaskar, P.; Iyengar, E.; Prabhakara, R.; "Hexavalent Chromium Interaction with Chitosan"; *Journal of Applied Polymer Science* 1990 (39), 739-747.
15. Braier, N.C.; Jishi, R.A.; "Density functional studies of Cu (II) and Ni (II) binding to chitosan"; *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 2000 (449), 51-55.
16. Jessica D. Schiffman and Caroline L. Schauer, One-Step Electrospinning of Cross-Linked Chitosan Fibers. *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 9, 2007: 2665-2667.
17. Crittenden J. C., Trussell R.R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. "Water Treatment: Principles and Design". Jhon Wiley & Sons, Inc. Printed in the United States of America (2005).
18. Shimizu M, Moritas S Effects of fasting on cadmium toxicity, glutathione metabolism, and metallothionein synthesis in rats. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1990 Vol. 103: 28-39.
19. Andersen O, Nielsen JB. Svendsen Poral, Cadmium chloride intoxication in mice: Effects of dose on tissue damage, intestinal absorption and relative organ distribution. *Toxicology* 1988 vol. 48: 225.236.
20. Ponce O. E. "Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada". Tesis de Licenciatura. Ingeniería Civil. Departamento de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas, Puebla. Mayo (2005).
21. Nogawa K, Tsuritani I, Kido T, et al. Serum vitamin D metabolites in cadmium-exposed persons with renal damage. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 1990 Vol. 62:189-193.

22. Ficha de seguridad ATSDR; "Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades"; Reseña Toxicológica del Plomo; Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de los E.U.A., servicios de salud pública; Ficha de seguridad cas No. 7439-92-1
23. Reliability Improvement with Design of Experiments. Lloyd W. Condra. Segunda Edición. New York, Estados Unidos de Norte América (2001).
24. U.S. Department of Health and Human Services. *DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2008.*
25. Arguelles Waldo. Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial 2004. pp. 109-138, 158-170.
26. Silverstein M., Robert, Webster X., Francis, Spectrometric identification of Organic compounds, sixth Edition. Chapter 3 Infrared Spectrometry. Sexta edición. Editorial y año.
27. Sannan, T., et al., Studies on chitin: 7. I.r. spectroscopic determination of the degree of deacetylation. *Polymer*, 1978. 19(4): 458-459.
28. Peniche C. A., "Estudios sobre Quitina y Quitosano", La Habana 2006, Tesis Doctoral, Universidad de La Habana, Facultad de Química. 8-10.
29. Brugnerotto, J., et al., An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 2001. 42(8): 3569-3580.
30. A. Baxter, et al., Improved method for infrared determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 1992. 14: 166-169.
31. Domszy JG, Roberts GAF (1985) *Macromol Chem* 186: 1671-1677
32. Shobhan Sabéis et al., Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. *Polymer*, 1997 (39): 67-71.
33. J. M. Louveiro, et al., Application of chitin containing sorbents for treatment of water solution. *Combined and Hybrid Adsorbents*, Springer 2006, 275-280.

34. Miya, M., Iwamoto, R., Yoshikawa, S. et al., IR spectroscopic determination of amide (CONH) content in highly deacetylated chitosan, *In. J. Biol. Macromol.* 1980, 2(5): 323-324.
35. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H. et al., Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin, *Int. J. Biol. Macromol.*, 1996, 18(3): 237—242.
36. DONG Yanming, Determination of degree of substitution for N-acylated chitosan using IR spectra, *SCIENCE IN CHINA (Series B)* April 2001, Vol. 44 No. 2, 216-224
37. Ferreira, M. C., Duarte, M. L., Marvão, M. R. et al., FT-IR spectroscopic as a tool to determine the degree of N-deacetylation of β -chitin/chitosan from loligo pen, in Proceedings of the Third Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium, Keelung: Rita Advertising Co. Ltd., 1998, 123—128.
38. Hidalgo, C., Suárez, Y., Fernández, M., Validación de una técnica potenciométrica para determinar el grado de desacetilación de la quitosana. *Ars Pharm* 2008; 49 (3): 245-257.
39. Mármol Z., Gutiérrez E., Páez G., Ferrer J., y Rincón M., “Thermo-Alcaline Deacetylation of Chitin in Shrimp Shells”. Laboratorio de Tecnología de Alimentos y Centro de Investigaciones del Agua. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. *Multiciencias* 4(2) completa. Recibido: 25-07-2003 / Aceptado: 15-10-2004
40. Huang, C.; Chiem, Y.; Liou, M.R.; “Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by palletized biopolymer”; *Journal of Hazardous Materials* 1996 (45), 265-277.
41. Rosi, K.K., et al., Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 2006 (558), 246–253
42. Ramesh A., et al., Adsorption of gold (III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource Technology* 2008 (99): 3801–3809.

43. Donia, A. M., et al., Recovery of gold (III) and silver (I) on chemically modified chitosan with magnetic properties. *Hidrometallurgy*, 2007. 87(3-4):197-206.
44. Sankararamakrishnan, N., et al., Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 148(1-2): 353-359.
45. Copello, G. J., et al., Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 2008. 99(14): 6538-6544.
46. Filho, J.A.R., et al., An investigation of cadmium (II) and nickel (II) adsorption by chitin graft copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 92(2):1310-1318.
47. Zhou, D., et al., Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water Research*, 2004. 38(11): 2643-2650.
48. Li, N. et al., Enhanced and Selective Adsorption of Mercury Ions on Chitosan Beads Grafted with Polyacrylamide via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, 2005. 21(25):11780-11787.
49. Boddu, V.M., et al., Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research*, 2008. 42(3): 633-642.
50. Dávila-Rodríguez J. L., "Optimización y aplicación de un biocomposito a base de quitina para la remoción de fluoruro de agua". Tesis Doctoral, Departamento de Ciencias Ambientales, IPICYT, México 2009.
51. Maza- Mejía, I, et al., Caracterización fisicoquímica de quitosano para su aplicación como biosorbente de metales. *Revista de la facultad de ciencias de la UNI*, REVCUNI 11 (1) (2007), 1-5.
52. Saunders, J. H., Slocumbe, R. J., The chemistry of the organic isocyanates, Monsanto Chemical Company, Phosphate, Division Anniston, Alabama. (1948). 203-218.
53. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., "Química Analítica", Mc Graw Hill, Séptima edición. Impreso en México (2004). 378-385