

11TCAm - CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NONILFENOL ETOXILADO EN CARBÓN ACTIVO Y LIGNITO EN AGUAS RESIDUALES

ARTURI T. S.¹, ZARITZKY, N. E.^{1,2}, CONTRERAS E. M.³

1. CIDCA (CONICET-Universidad Nacional de La Plata). 47 y 116 – (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: arturitiana@gmail.com

2. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. 1 y 47 - (1900) La Plata, Argentina

3. INTEMA (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata). Av. Juan B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina

Resumen

La contaminación del agua se ha convertido en una de las principales preocupaciones en el país y en el mundo. Productos como los suavizantes, lociones limpiadoras y agentes de limpieza de aplicación doméstica e industrial contienen surfactantes. Los nonilfenol etoxilados (NPEO_x, donde x indica el número de unidades etoxi) presentan un significativo interés en la investigación debido a su uso extensivo y a sus propiedades fisicoquímicas y toxicológicas. NPEO_x son un importante grupo de tensioactivos no iónicos ampliamente utilizados en muchas aplicaciones. Varios estudios han demostrado que la biotransformación de las cadenas largas de NPEO_x que ocurren en el sistema de alcantarillado y en el medio ambiente dan como resultado la acumulación de intermedios metabólicos de cadena más corta, hidrofóbicos y tóxicos. El objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad de remover nonilfenol etoxilados de las aguas residuales industriales mediante adsorción con carbón activado y lignito. Se estudiaron mezclas comerciales de NPEO_x que tienen un promedio de x de 5, 9, 12 unidades etoxiladas. Se caracterizaron las propiedades adsorbentes de ambos materiales. Para encontrar el modelo de adsorción más adecuado las isothermas de Langmuir y Freundlich se ajustaron a los datos experimentales. Los resultados revelaron la adsorción de NPEO_x sobre carbón activado y lignito es favorable, y depende de la longitud de la cadena etoxilada, siendo más favorable cuando la cadena es más corta. La isoterma de Langmuir fue el mejor modelo para la adsorción ($r^2=0.998$).

1. Introducción

Los alquilfenoletoxilatos (APE), tales como los nonilfenol etoxilados (NPEO_x, donde x indica el número de unidades etoxiladas de la molécula), se han convertido en contaminantes importantes en el medio ambiente debido a su aplicación en todo el mundo en los detergentes domésticos, formulaciones de plaguicidas y productos industriales (Nagarnaik and Boulanger 2011). APE pueden ser metabolizados en el medio ambiente a través de un mecanismo de pérdida gradual de unidades etoxi (EO) y se acumula en diferentes homólogos APE de cadena más corta, los cuales han sido identificados ampliamente en el aire, el suelo, el agua, y los sedimentos (Ying, Williams et al. 2002)

Hoy en día, el uso continuo de APE y la creciente incidencia de la contaminación relacionada con estos compuestos en los ambientes acuáticos son de particular preocupación porque estos productos intermedios de degradación han demostrado tener

efectos que imitan al estrógeno natural y son más persistentes y tóxicos que los compuestos originales (White, Jobling et al. 1994; Routledge and Sumpter 1996). Los tratamientos de adsorción proporcionan un enfoque sencillo y universal para eliminar eficazmente los contaminantes orgánicos del medio ambiente acuático. Para este propósito, la adsorción por carbón activado es el método físico-químico más comúnmente utilizado para eliminar estos compuestos a pesar de su alto costo. Una alternativa es la utilización de un bioabsorbente natural de menor costo como el lignito. El objetivo del trabajo fue el estudio de la adsorción de NPEOx en carbon activado y en lignito a fin de analizar los mecanismos de adsorción.

2. Materiales y Métodos

2.1. Reactivos

Se utilizaron los tensioactivos no iónicos Igepal CO-520, Igepal CO-630 y Igepal CO-720 que tienen un promedio de cinco, nueve y doce unidades etoxi (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) Las muestras ligníticas utilizados en este estudio se obtuvieron de plantas de energía Soma en Turquía. El carbón activado fue suministrado por Brascarbo Agroindustrial Ltda (Paraná, Brasil) y se identificó como 061 CLARIMEX CAE.

2.2. Determinaciones analíticas

La concentración de la NPEOx se determinó por el método de yodo- yoduro, que implica la formación de un complejo coloreado entre el tensioactivo no iónico y el reactivo de yodo - yoduro de (Baleux 1972). La formación de color de yodo se produce por reacción con la cadena etoxilada. El análisis para los etoxilatos no iónicos se realizó mediante la adición de 0,25 ml de la solución de KI3 (2 % de yoduro de potasio y 1 % de yodo) a 10 ml de las muestras acuosas (1-20 ppm no iónico) y la absorción se midió espectrofotométricamente a 505 nm. Para este propósito se obtuvo una curva de calibración y se utilizó para determinar las concentraciones NPEOx.

2.3. Estudios de caracterización

Tensión superficial: se realizaron mediciones de la tensión superficial para determinar la concentración de exceso de superficie - área / molécula de tensioactivos. Para este propósito se utilizó un tensiómetro Krüss Modelo (K10ST) con un anillo de platino - iridio a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) . *Superficie BET:* Los materiales adsorbentes se analizaron utilizando el método BET con un dispositivo de adsorción volumétrica 2380 Micromeritics Gemini modelo para investigar propiedades de adsorción, superficie de las propiedades de sólidos y poros. *Distribución de Tamaño de Partícula:* Se utilizó la técnica DLS con un equipo Malvern Mastersizer 2000 que funciona con el principio de dispersión de luz dinámica. También se tomaron las imágenes SEM de estos materiales para apoyar los datos de distribución de tamaño (SEM , Philips XL30 S FEG) .

2.4. Determinación de las isothermas de adsorción

Las datos de adsorción se obtuvieron a partir de experimentos en sistemas batch a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) y al pH natural de 8,0 correspondiente a la solución acuosa del adsorbente. Un recipiente de vidrio de 250 ml con una cantidad conocida de muestra de carbón y 100 ml de solución NPEOx de la concentración inicial conocida se colocó en un agitador IKA digital de Labortech - KS125 funcionando a 600 rpm de velocidad de mezcla. Se estableció contacto con diferentes concentraciones de

adsorbatos con soluciones con una concentración constante de adsorbente durante 50 hs. Se tomaron muestras de estas suspensiones utilizando filtros de jeringa de Sartorius Minisart RC 25, 0,45 m. Se analizaron las soluciones de sobrenadante.

3. Resultados

3.1. Caracterización de los materiales adsorbentes y NPEOx en soluciones acuosas

La forma y arreglos que adoptan las moléculas de tensioactivo en soluciones acuosas varían con su concentración, por lo tanto las mediciones de tensión superficial se realizaron en función de la concentración de tensioactivo y se presentan la Figura 1. Como puede observarse el aumento de la concentración de surfactante reduce la tensión superficial hasta una cierta concentración. Es decir, la tensión superficial alcanza un valor constante, CMC (concentración micelar crítica), que no varía con un incremento adicional en la concentración de tensioactivo. Los valores obtenidos a partir de estas medidas son aproximadamente 10^{-4} M. La tensión superficial disminuyó desde un valor inicial de 72 mN / m en el caso en que no se adicionaba tensioactivo a un valor de aproximadamente 30 mN/m a una concentración de tensioactivo de 10^{-4} M. El comportamiento de la tensión superficial de los tensioactivos en función de la concentración se puede dividir en tres regiones denominadas I, II y III. En la región I se supone que las moléculas consisten principalmente de monómeros mientras que la región III consiste en micelas completamente desarrolladas. La región II es una región donde las moléculas de surfactante están aún en su forma de monómero, y donde la disminución de la tensión superficial es lineal. La densidad de adsorción puede calcularse a partir de los datos de tensión superficial mediante el uso de la ecuación de Gibbs.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (1)$$

donde Γ y C son respectivamente el exceso de superficie y la concentración del tensioactivo. El área por molécula en la interfase, (A), puede calcularse como:

$$A = -\frac{1}{\Gamma_m N_{av}} \quad (2)$$

donde Γ_m es la concentración de exceso de superficie en la cobertura monocapa y N_{av} es el número de Avogadro. El área calculada proporciona información sobre el grado de cubierta y la orientación de la molécula adsorbida. Puesto que el peso molecular creciente del tensioactivo no afectó significativamente la pendiente de la curva en esta región II (Fig. 1) las densidades de adsorción, (área por molécula, de aproximadamente 80 nm^2) con una cobertura de monocapa, deberían ser muy similares para los tres surfactantes testeados (NPEO12, NPEO9 y NPEO5). Basándose en estos resultados, se puede concluir que el efecto de la parte hidrofílica de la molécula del agente tensioactivo sobre la tensión superficial fue despreciable.

Los resultados del análisis BET para materiales adsorbentes se presentan en la Tabla 1. Como se observa la superficie total de carbón activo y de lignito fue $854,3 \text{ m}^2 / \text{g}$ y $5,9 \text{ m}^2 / \text{g}$, respectivamente. Sin embargo, la distribución del área de poros de carbón activo muestra que el 40% de los poros tienen un tamaño medio de $9,7 \text{ \AA}$. Eso significa que este porcentaje de poros no sería adecuado para las moléculas de NPEOx que son más

grandes. Por lo tanto el área disponible para la adsorción será mucho menor que el área total determinada.

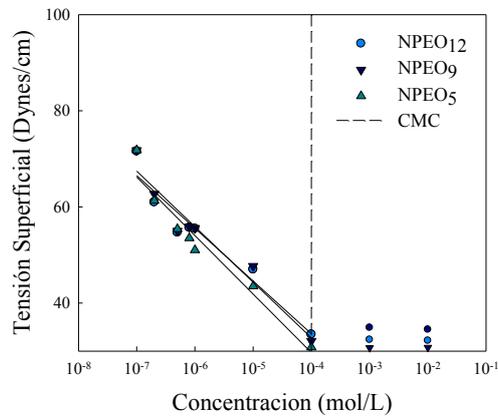


Figura 1: Tensión superficial en función de la concentración de NPEO12 , NPEO9 y NPEO5

Tabla1: Superficie , volumen de poro y tamaño de poro de los materiales adsorbentes

Adsorbente	BET area superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Carbon Activado	854.3051	0.845012	39.5649
Lignito	5.9307	0.012278	82.8125

Los resultados de las mediciones de tamaño de partícula para materiales adsorbentes mostraron que el tamaño de partícula nominal de carbón activado era de 25 micrones y para lignito de 70 micrones. También se obtuvieron las imágenes de SEM de las partículas que se presentan en la Figura 2.

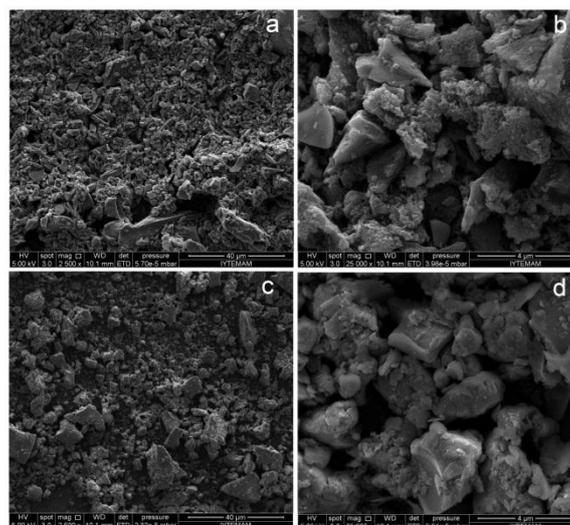


Figura 2: Imágenes de SEM a) Carbón activado 2500X b) Carbón activado 25000X c) Lignito 2500X d) Lignito 25000X

3.2. Aplicación de las isotermas de adsorción

Las isotermas de Freundlich y Langmuir se utilizan comúnmente para describir las características de adsorción; ambas ecuaciones fueron utilizadas para modelar los datos experimentales. La isoterma de Freundlich se define como:

$$\frac{x}{m} = k_f \cdot [C_e]^n \quad (3)$$

donde; x / m es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente, C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción, k_f es un factor empírico (capacidad de Freundlich.) (mg / g), (mol / L) y n es el exponente Freundlich

Para construir la isoterma, los datos de adsorción se representaron como $\log (x / m)$ frente a $\log (C_e)$ y se obtuvo una recta con pendiente n y ordenada al origen k_f . La ordenada al origen y la pendiente son indicadores de la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. Los datos de adsorción que se obtuvieron para cada uno de los componentes se representaron en forma log-log en la Figura 3 para determinar la aplicabilidad de la isoterma de Freundlich para la adsorción de NPEOx sobre carbón activo y lignito.

Se puede observar que los datos muestran un excelente ajuste a la isoterma Freundlich. Esto significa que la adsorción aumenta constantemente con el aumento de la concentración inicial y no se limita a la adsorción de una monocapa.

La isoterma de adsorción de Langmuir se define como:

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (4)$$

donde; x / m es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente, C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción; a es la constante empírica de Langmuir que representa la capacidad de adsorción máxima (mg / g) y k_L es la constante empírica Langmuir (l / mg) Reordenando la ecuación (4) resulta:

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{a \cdot k_L} + \frac{1}{a} \cdot C_e \quad (5)$$

El gráfico de $C_e / (x / m)$ vs C_e da una línea recta con pendiente $1/a$ y la intersección $1 / a k_L$. En esta ecuación, a es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, k_L es la constante de Langmuir (L/g), que indica la capacidad de adsorción del soluto. En la Fig. 4 se representan los datos experimentales para probar la aplicabilidad de isoterma de Langmuir.

. Los resultados revelaron que la isoterma de Langmuir fue el mejor modelo para la adsorción NPEOx sobre carbón activo y lignito con $r^2 = 0.998$.

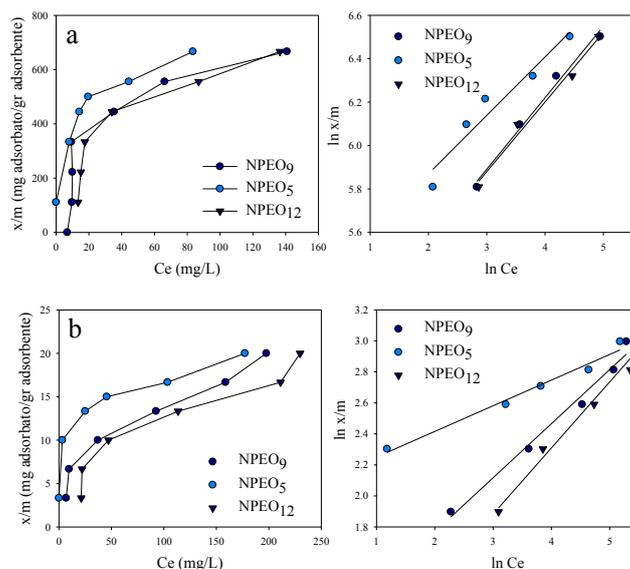


Figura 3: Aplicación de las isothermas de adsorción de Freundlich para NPEOx en a) Carbón activo b) carbón de lignito

La curvatura inicial muestra que a medida que más sitios en el sustrato se van llenando cada vez es más difícil para una molécula de soluto encontrar un sitio vacante disponible. Las variaciones de la meseta indicarían que el compuesto no iónico, se adsorbe en forma plana, y por lo tanto la superficie cubierta acepta fácilmente otra capa de moléculas, que se apilan en la parte superior plana de los que ya existen (Giles, MacEwan et al. 1960).

Las características esenciales de Langmuir se pueden utilizar para predecir la afinidad entre el adsorbato y adsorbente usando una constante adimensional llamado factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), que se expresa por la siguiente relación (Hall, Eagleton et al. 1966)

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_i} \quad (6)$$

donde k_L es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial. El valor R_L indica si la isoterma de Langmuir representa un proceso desfavorable o favorable (Suzuki 1990), siendo más favorable cuanto más pequeño sea R_L . Los valores de R_L entre 0 y 1 indican adsorción favorable. El valor encontrado en la presente investigación fue 0.9563 para la adsorción de NPEO₅ en carbón activo y 0.9653 en lignito, 0.9857 para la adsorción de NPEO₉ en carbón activado y 0.9900 en lignito, y 0.9910 para la adsorción de NPEO₁₂ en carbón activado y 0.9955 en lignito, lo que indica que la adsorción de NPEOx sobre estos materiales es favorable, y depende de la longitud de la cadena de etoxilato, siendo más favorable cuando la cadena es más corta

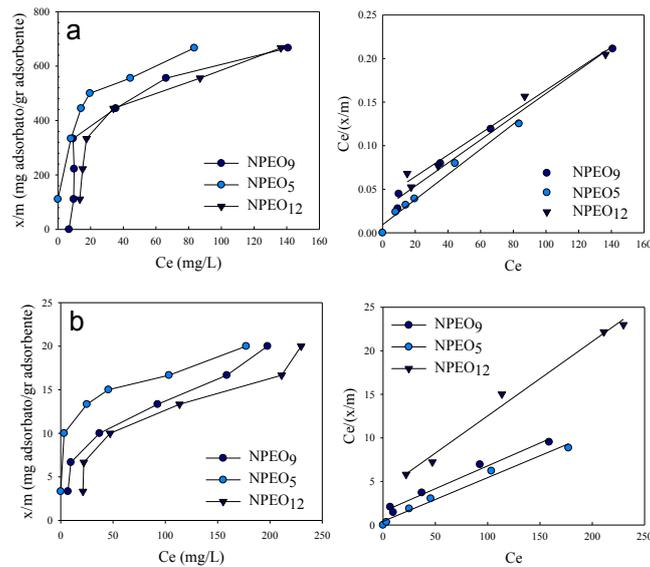


Figura 4: Aplicación de la isoterma de adsorción de Lagmuir para NPEOx en a)Carbón activo b) lignito

4. Conclusiones

Los resultados revelaron que la isoterma de adsorción de Langmuir fue el mejor modelo para representar la adsorción sobre carbón activo NPEOx y lignito con un $r^2 = 0,998$. Las características esenciales de la isoterma de Langmuir se utilizaron para predecir la afinidad entre el sorbato y adsorbente, indicando que la adsorción de NPEOx sobre carbón activo y lignito es favorable, y depende de la longitud de la cadena de etoxilato, siendo más favorable cuando la cadena es mas corta.

5. Referencias

- Baleux, B. (1972). Surfactant Biodegradation
- Giles, C. H., T. H. MacEwan, et al. (1960). "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." *Journal of the Chemical Society (Resumed)*(0): 3973-3993.
- Hall, K. R., L. C. Eagleton, et al. (1966). "Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5(2): 212-223.
- Nagarnaik, P. M. and B. Boulanger (2011). "Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems." *Chemosphere* 85(5): 854-860.
- Routledge, E. J. and J. P. Sumpter (1996). "Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen." *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(3): 241-248.
- Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering. Japan.
- Ying, G.-G., B. Williams, et al. (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review." *Environment International* 28(3): 215-226.
- White, R., S. Jobling, et al. (1994). "Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic." *Endocrinology* 135(1): 175-182

**12TCAm - DESARROLLO DE MEMBRANAS DE QUITOSANO
RETICULADAS A PARTIR DE *Penaeus setiferus* CON ÁCIDO CÍTRICO PARA
LA ELIMINACIÓN DE IONES DE CADMIO (Cd²⁺) Y PLOMO (Pb²⁺) EN
SOLUCIONES ACUOSAS**

**FIGUERO, O. J. R.; CASTRO H. J. C.; DE LOS SANTOS R. F.; HERNÁNDEZ
J. J. C.; TEMICH E. J.; BAUTISTA F. A N.; MATA, G. M. ***

**Ingeniería Química, Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz.
moisesmg2000@hotmail.com**

1 Resumen.

Mediante las condiciones propuestas para la síntesis de hidrólisis alcalina a altas temperaturas empleada en este estudio se logró extraer Quitosano a partir de los exoesqueletos de *Penaeus setiferus* obteniendo un rendimiento en la síntesis de 25%±1.7%, la caracterización del quitosano en el análisis de IR se logró identificar las bandas características del quitosano comercial, el grado de desacetilación (GDA) mediante el método de dos líneas propuestas por Sabnis and Block, (1997) mediante el espectro de infrarrojo dio un valor de 75.37%±0.82%, el grado de acetilación determinado por la entalpia en la temperatura de descomposición del análisis térmico del DSC fue de 25.26%±0.36%, la humedad y cenizas del quitosano fueron de 12.99%±0.18% y 0.81%±0.13% respectivamente, la solubilidad se hace presente en ácido acético diluido y ácido clorhídrico, el porcentaje de material insoluble en ácido acético fue de 0.53%±0.02% y el estudio del análisis térmico DSC para la temperatura de eliminación del agua y la temperatura de descomposición fue de 95.88°C±0.59°C y 306.78°C±2.85°C respectivamente. Estos resultados fueron comparados con el quitosano de la empresa Sigma Aldrich. En la reacción de reticulación se obtuvieron membranas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico, para la caracterización de las biopelículas, en la medición de espesor, se encontró en un rango de 0.011 mm a 0.12 mm, en los estudios de la FT-IR se logró identificar la formación de enlaces amidas y esterés en la estructura de quitosano, el grado de hinchamiento fue de 23% a 57%, el contenido de agua fue de 31%-114%, en los estudios por DSC para la amplia curva de la temperatura de eliminación del agua y la temperatura de descomposición fue de 103.23°C a 215.32 °C y 299.87 °C respectivamente, comprobándose el entrecruzamiento formando el citrato de quitosano (Alzáte y Valencia 2009).

2. Introducción.

En la naturaleza hay una gran diversidad de polímeros muy importantes; uno de ellos es la quitina, presentándose en mayor proporción en los exoesqueletos de crustáceos como lo mencionan Villatoro y Figueroa (2013). El quitosano es el derivado desacetilado de la quitina, usualmente obtenido por la hidrólisis alcalina de la quitina (Abdus 2011). En la región sur de Veracruz, no cuenta con un sistema de tratamiento para aguas residuales provocando que en los mantos acuíferos de la zona se encuentran contaminados por la actividad humana; careciendo de medidas de mitigación que ayude a disminuir y controlar la contaminación provocada por los metales pesados originados por las industrias químicas, lo que origina la mortandad de la flora, fauna y generando olores fétidos. Por lo tanto, en este estudio se propuso elaborar una membrana reticulada,

utilizando como materia prima la especie *Penaeus setiferus* (Camarón) y el ácido cítrico (agente entrecruzante).

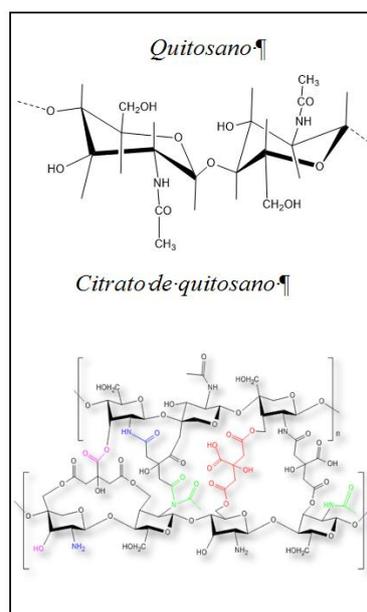


Figura I. Relacion estructural del Quitosano y Citrato de quitosano

3. Materiales y Métodos.

a) Hidrólisis alcalina

La síntesis de quitosano se basó optimizando el método de Edission y Olivero., (2009), el cual consta de dos etapas: descalcificación y desacetilación.

Descalcificación: Los exoesqueletos de camarón, molidos y tamizados, se sometieron a un tratamiento con ácido clorhídrico 2 M durante tres horas a temperatura ambiente, en un matraz con agitación constante. La relación masa de exoesqueleto molido/volumen de disolución ácida fue 1/10. Después, se procedió a filtrar en un embudo Buchner, haciendo lavados con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad del medio, finalmente se coloca en una incubadora a 50°C.

Desacetilación. Como mencionan Alzáte y Valencia., (2014) este es un proceso de modificación química de la quitina, en el cual las unidades acetilo son eliminadas, se llevó a cabo en un matraz equipado con condensador de reflujo, mediante el empleo de hidróxido de sodio al 50%. El proceso se realizó durante 3 horas, a 110°C y con agitación constante. El producto obtenido se purificó filtrando en un embudo Buchner realizando lavados con agua destilada caliente hasta lograr la eliminación del exceso de base, por último se coloca en una incubadora a 50°C.

b) Caracterización del quitosano

Determinación del grado de desacetilación (GDA). Para la identificación del quitosano se utilizó la técnica de Espectroscopia Infrarroja, para ello se utilizó un Spectrum One FT-IR Spectrometer (Perkin Elmer). La determinación del porcentaje de grado de desacetilación fue calculado utilizando dos líneas base del espectro de infrarrojo, con base al método propuesto por Sabnis and Block, (1997) (Ecuación 1).

$$GDA = 97.67 - \left[26.486 * \frac{A1655}{A3450} \right] \dots E.1$$

Donde A1655 y A3450 son las absorbancias del pico correspondiente a la banda amida I y de la banda tomada del grupo funcional –OH como referencia correspondiente.

Determinación del grado de acetilación (GA). Se empleó el método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) considerando la metodología de Guinesi (2006). Mientras para las mediciones de DSC (Perkin Elmer) se utilizó una plataforma de software Pyris, en rangos de temperatura entre 40 y 360 °C con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min., para el cálculo de grado de acetilación se empleó la entalpía del quitosano a la temperatura de descomposición (Ecuación 2). Donde y es la entalpía del quitosano en el intervalo de temperatura 260-330°C

$$y = 257.98 - [3.25 * GA] \dots E.2$$

Determinación del contenido de cenizas y porcentaje de humedad. Se utilizó el método gravimétrico, para el contenido de cenizas se incinero 2 g de quitosano en la mufla a 750–800°C durante 6 horas, el enfriamiento se realizó en un desecador y se pesó el crisol, repitiéndose sucesivamente esta operación hasta obtener un peso constante. Mientras para el porcentaje de humedad, se pesan 2 g de quitosano en un crisol colocándolos en una estufa a 105°C hasta peso constante. Los resultados se expresaron sobre la base de tres réplicas.

Determinación de la solubilidad en solventes polares. En 5 tubos de ensayo se colocó 100 mg de muestra y se le agrego 5 mL del solvente respectivo: Agua, etanol, ácido acético glacial y ácido clorhídrico, se agitó, se dejó en reposo por 24 horas y se observan los resultados.

Determinación del porcentaje de material insoluble en ácido acético. Consiste en mezclar 2 g de quitosano con 300 ml de ácido acético al 2%. La mezcla se deja bajo agitación por 1 hora a temperatura ambiente, después se filtra y luego se seca a 105 °C hasta determinar la masa de material insoluble por diferencia de pesos.

Estudios de la transformada de Fourier de infrarrojos (FT-IR). De la misma forma que la caracterización de quitosano, las membranas se analizarán por el método de espectrofotómetro de infrarrojo en la región de 400-4000 cm⁻¹. Los espectros de absorción serán obtenidos en un espectrofotómetro de infrarrojo, Spectrum One. FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer.

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Usando el software Pyris en un rango de temperatura entre 40 y 360°C con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min utilizando un DSC (Perkin Elmer).

c) Reticulación del quitosano con ácido cítrico.

Se realizó con el método optimizado que consiste en disolver 0.5 g de quitosano en una solución de ácido acético al 15%, reaccionando directamente el ácido cítrico a 0.05g, 0.1g, 0.15g, 0.2g y 0.5g en un parrilla de calentamiento con agitación magnética durante 30 minutos, después se vierten en cajas Petri de polietileno y se colocan en una incubadora a 50 °C a una atmósfera de aire durante 28 horas.

d) Caracterización del citrato de quitosano.

Medición de espesor. Se utilizó un micrómetro análogo de medida cercana a 0.01 mm. Para esta prueba fueron tomados tres datos de cada película en puntos aleatorios de la misma para obtener las medidas.

Estudios de la transformada de Fourier de infrarrojos (FT-IR). Los espectros de absorción fueron obtenidos en un espectrofotómetro de infrarrojo, Spectrum One. FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer en la región de 400-4000 cm^{-1} .

Grado de hinchamiento y contenido de agua. Se realizó a temperatura ambiente introduciendo la membrana de quitosano en agua, después se secó cuidadosamente la superficie con papel de filtro hasta que no se detectaron variaciones en la masa, el grado de hinchamiento y contenido de agua se calculó por diferencia de pesos (Garnpimol, 2002).

Estudios por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizó utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Perkin Elmer, en un rango de temperatura entre 40 y 360 °C con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min mediante el software de Pyris.

4. Resultados

En la tabla I, podemos apreciar que empleando las condiciones experimentales de la hidrólisis alcalina optimizada, para la obtención de Quitosano se obtuvo un rendimiento de $25\% \pm 1.7\%$ siendo mayor que el de Rocha-Pino et al., (2008) que reportó 20%. Para el cálculo del grado de desacetilación se tomaron las bandas de amida I (1655cm^{-1}) y del grupo $-\text{OH}$ (3450cm^{-1}). García, (2012) reporta que el grado de desacetilación del quitosano se halla en un rango aproximando de 60-95%, y cuando alcanza el 100%, el polímero se conoce como quitano. Por lo tanto, se confirma que se obtuvo quitosano de *Penaeus setiferus* con grado de desacetilación (GDA) de $75.37\% \pm 0.82\%$. En la figura 2, se aprecia el análisis térmico de DSC, para obtener el grado de acetilación del método de Guinesi, (2006) se considera la entalpía a una temperatura de descomposición entre 285-340°C de $175.88 \text{ J/g} \pm 1.15$, teniendo un resultado de $25.26\% \pm 0.36\%$, que se debe a los grupos acetiles presentes en la estructura piranósica del quitosano. El porcentaje de humedad fue de $12.99\% \pm 0.18\%$ siendo similar al obtenido por Paz et al., (2012) de 5-14%, correspondiente a tres sitios predominantes (grupos hidroxilos libres, grupos aminos y el final de la cadena polimérica, compuesta por un grupo hidroxilo o carbonilo), además de su estructura porosa con regiones cristalinas y amorfas que facilitan la absorción del agua en su superficie. El porcentaje de cenizas de $0.81\% \pm 0.13\%$ concuerdan con Paz et al., (2012) y Luna (2012) de 0.4-0.9%, relacionado por la presencia de impurezas de tipo mineral (calcio), acordes con el contenido calcáreo característico del exoesqueleto del camarón. La solubilidad del quitosano en agua y ácido acético glacial concuerda con los resultados de Baltodano, (2012), se debe a la protonación de los grupos aminos presentes en su estructura. Al realizar la comparación con el porcentaje de material insoluble de $0.53\% \pm 0.02\%$ con el contenido de cenizas del quitosano que es de $0.81\% \pm 0.13\%$ son similares, y concuerda como lo menciona Sánchez (2006) que dicho material insoluble es el material inorgánico que no fue disuelto en ácido acético y el contenido de cenizas es el residuo de material inorgánico que queda después de quemar la materia orgánica.

Tabla Caracterización del quitosano y quitosano comercial.

Determinación	<i>Penaeus setiferus</i>	Quitosano comercial
Rendimiento de la síntesis	25% ±1.7%	---
GDA	75.37% ±0.82%	81.9%
GA	25.26% ±0.36%	18.08%
% Cenizas	0.81% ±0.13%	2%
% Humedad	12.99% ±0.18%	10%
Solubilidad	HCl, CH ₃ COOH	HCl, CH ₃ COOH
% Material insoluble	0.53% ±0.02%	0.6%
Grupo -OH	3361 cm ⁻¹	3450 cm ⁻¹
Grupo N-H	3232 cm ⁻¹	3292 cm ⁻¹
Grupo C-H	2917 cm ⁻¹	2919 cm ⁻¹
Amida I	1625 cm ⁻¹	1655 cm ⁻¹
Doblaje del grupo -NH ₂	1576 cm ⁻¹	1580 cm ⁻¹
Amida III	1375 cm ⁻¹	1313 cm ⁻¹
Tensión asimétrica del C-O-C	1114 cm ⁻¹	1154 cm ⁻¹
Vibraciones de su estructura piranósica	1070 cm ⁻¹ y 1014 cm ⁻¹	1082 cm ⁻¹ y 1032 cm ⁻¹
Tensión C-H de grupos anoméricos	892 cm ⁻¹	896 cm ⁻¹

Existen dos puntos clave en el análisis térmico del quitosano corresponde con los estudios de Neto, *et al.*, (2005), los cuales son una curva endotérmica y otra exotérmica, la curva endotérmica del análisis térmico presente en la temperatura de 95.88°C±0.59°C es debido a la pérdida del agua liberada que se encuentra en las cadenas del polímero, así mismo la exotérmica es atribuible a la degradación de la cadena del quitosano. La temperatura de transición vítrea (Tg) que se encuentra en la mayoría de los polímeros, no se presenta en el quitosano debido a que se enmascara por la cantidad de agua que se encuentra en los grupos hidroxilos libres de las cadenas, grupos aminos y en el final de la cadena polimérica por un grupo hidroxilo o carbonilo como lo menciona Abdus, *et al.*, (2011). En la figura II se muestran los espectros de IR obtenidos en las muestras de *Penaeus setiferus* (color verde, vino, morado y azul) y el quitosano de Sigma Aldrich (color negro). Teniendo como referencia los grupos funcionales de la tabla 1 del quitosano del Sigma Aldrich son similares.

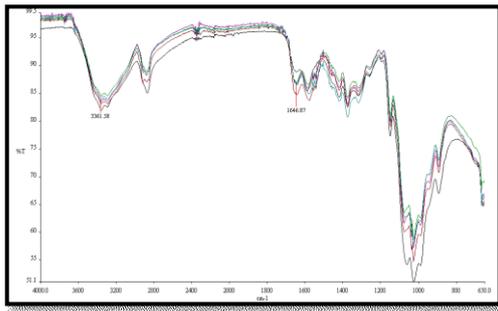


Figura II. Espectros de IR *Penaeus setiferus* (colores: verde, vino, morado y azul) y Quitosano comercial (color negro).

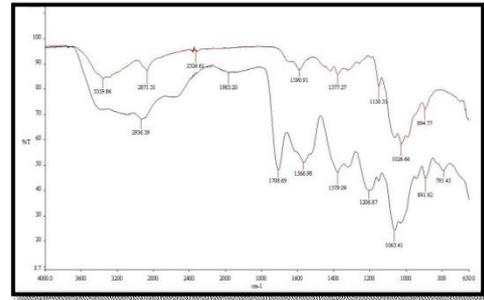


Figura III. Espectros de IR *Penaeus setiferus* (color lila) y Citrato de quitosano (color negro).

En la tabla II, se muestra que la variación de la concentración del ácido cítrico en las membranas hace que el espesor aumente, pero se aprecia un decrecimiento en la absorción de agua y en la cantidad de hinchamiento en las películas debido a la presencia de una fuerza elástica de retracción de las cadenas poliméricas, lo que evidencia la disminución en la capacidad de absorción de agua. Sin embargo se aprecian dos curvas térmicas en los estudios de DSC, la primera curva endotérmica se presenta en un amplio rango de temperatura debido a la presencia de grupos hidrofílicos carbonilos de las amidas y ésteres en su estructura liberando moléculas de agua en la cadena polimérica, así mismo la exotérmica es atribuible a la degradación de la cadena del quitosano. En la figura III se muestran los espectros de infrarrojo del quitosano de *Penaeus setiferus* (color lila) y citrato de quitosano (color negro), generando en el quitosano grupos carbonilos (C=O) en 1708 cm^{-1} , alargamientos del C-O de los ésteres en 1063 cm^{-1} y grupos C-O en 1206 cm^{-1} . Con base a lo anterior se propone la estructura del citrato de quitosano como se aprecia en la figura I (Neto, et al., 2005; Garnpimol 2002).

Tabla II. Caracterización del Citrato de Quitosano

Métodos	Citrato de quitosano
Medición de espesor	0.011- 0.12 mm
Grado de hinchamiento	23%-57%,
Contenido de agua	31%-114%
Temperatura de eliminación del agua	103.23°C, 215.32 °C
Temperatura de descomposición	299.87 °C.

5. Conclusión.

Empleando las condiciones propuestas en este trabajo para la síntesis de hidrólisis alcalina, se logró extraer Quitosano a partir de los exoesqueletos de *Penaeus setiferus*, comparándolo con las caracterizaciones del quitosano comercial como el grado de desacetilación (GDA), grado de acetilación (GA), porcentaje la humedad, contenido de cenizas, porcentaje de material insoluble en ácido acético, solubilidad en solventes polares, estudios del análisis térmico por DSC y de la transformada de Fourier de infrarrojos (FT-IR), donde los resultados obtenidos, fueron correspondidos en base a los estudios científicos junto con el quitosano de la empresa Sigma Aldrich. Mediante la

metodología optimizada para la reacción de entrecruzamiento del quitosano con ácido cítrico se logró el desarrollo de una membrana por medio de la formación de grupos ésteres y amidas en la estructura del quitosano de acuerdo al análisis de IR formándose el polímero reticulado citrato de quitosano, en las caracterizaciones fisicoquímicas de las biopelículas como la medición de espesor, porcentaje de hinchamiento, contenido de agua y estudios por calorimetría diferencial de barrido (DSC), los resultados obtenidos demuestran la presencia de la reticulación del ácido cítrico con el quitosano. Se continuará el proyecto analizando la remoción de los iones Pb^{2+} y Cd^{2+} en soluciones acuosas en las membranas de Citrato de quitosano por medio de Absorción Atómica.

6. Bibliografía

- Abdus, S., Richard, V., Pawlak, J., J., (2011). Cross-linked hemicellulose citrate chitosan aerogel foams. *Carbohydrate polymers*, Vol. 84 (4), 1221-1229.
- Alzáte., L. F. D., Valencia., M. Z., (2014) Extracción y caracterización de quitosano a partir del hongo *A. Niger* para andamios como soporte para el crecimiento de tejidos, *Revista Colombiana de Materiales* No. 5, 42-47
- Baltodano, L. C. T., (2009), Obtención, caracterización y diseño de una forma farmacéutica semisólida (ungüento) a base de quitosano con efecto cicatrizante. *Eciperu*, Vol. 6 (2), 77-85.
- Edisson, D. R., Olivero, J. V, (2009) Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosano obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica* año XV, No 42, ISSN 0122-1701, 290-295.
- García, N., (2012) Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales, *Quivera*, Vol. 14 (1), 109-129.
- Garnpimol, R., C., (2002) Phaeochlamydomonas, Thawatchai, “Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan films”. *International Journal of Pharmaceutics*. Vol 232 No.1 11-22
- Guinesi, L. S., (2006) The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta* 444, 128–133.
- Luna, E. Y. C., (2012). Obtención de quitosano a partir de quitina para su empleo en conservación de frutillas y Moras, Tesis de ingeniería de Quito, Ecuador.
- Neto, C. G. T., Job, A. E., Ferreira, F. C., (2005) Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 62 (2). 97-103
- Paz, N., Fernández., M., Darío, L. O., (2012) Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 13 (3).
- Rocha-Pino, Z., Shirai K., Arias, L., (2008) Efecto de la calidad del agua y tamaño de partícula en la producción de quitosano a partir de β -quitina extraída de desperdicios de calamar gigante (*Dosidicus gigas*), *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 7, No. 3 299-307
- Sabnis, S., Block, L. H., (1997) Improved infrared spectroscopic method for analysis of degree of N-acetylation of chitosan. *Polym Bull.*, Vol. 39, 67-71.
- Sánchez, A. B., (2006) Caracterización y utilización de hidrogeles de quitosano obtenidos a partir de camarón langostino (*Pleuroncodes planipes*) para el crecimiento de fibroblastos humanos, Tesis de ingeniería. Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.
- Villatoro, J. A. G., Figueroa, J. R. O., (2013) Síntesis de quitosano a partir de residuos de *penaeus setiferus*, *callinectes similis* y *rangia flexuosa*, Libro del programa y

resúmenes presentados al 48° congreso mexicano de química y 32° congreso nacional de educación química de la sociedad química de México (SQM), Guanajuato, México. Boletín de la sociedad Química de México, Vol. 7 Agosto-Septiembre, 232.