

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



Tesis para optar el título profesional de:
Licenciado en Química

Titulada:

**Preparación y caracterización de la sal de quitosano
cuaternizado y su entrecruzamiento con glutaraldehído para
la sorción del cromo (VI) de soluciones acuosas.**

PRESENTADO POR:

Carlos Enrique Díaz Sánchez

ASESOR:

Christian Ronald Jacinto Hernández

LIMA – PERÚ

2012

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

DEDICATORIA

Uno puede devolver un préstamo de dinero, pero está en deuda de por vida con aquellos que fueron amables y estuvieron contigo en los momentos difíciles. Esta tesis va dedicada a mis padres, a mis hermanos y a todos aquellos que queremos un mundo mejor y no creemos en lo imposible, sino en la voluntad de querer es poder.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios por permitir llegar a esta gran etapa de mi vida, por darme la fuerza y animo en momentos en que me sentí desalentado. Agradecer a mis padres, por ser mi pilar fundamental y darme la fuerza cuando lo necesité, por su confianza y cariño infinito.

A mi hermana Marisol por ayudarme a comenzar mi etapa universitaria, por su fuerza y su incondicional apoyo.

Gracias a cada uno de los profesores(as) que de una u otra manera contribuyeron a mi formación profesional; en especial a mi profesor asesor Christian Jacinto por su paciencia, apoyo y orientación durante todo el proceso del trabajo de título; al profesor Gino Picasso, Adolfo La Rosa y a la profesora Bertha Llanos de la Universidad Cayetano Heredia por su apoyo y ayuda desinteresada durante el desarrollo de este trabajo.

Por último agradecer a Amet y Ricardo, encargados del laboratorio. Gracias por su paciencia y haberme aguantado todo el tiempo que estuve preparando mi tesis. Muchas gracias, de corazón, a todos por su tiempo, disposición y ayuda. Sin ustedes no hubiese podido concretar este sueño.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS UTILIZADOS	<i>XIII</i>
RESUMEN	<i>XIV</i>
INTRODUCCIÓN	<i>XVI</i>
OBJETIVOS	<i>XIX</i>

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 QUITOSANO	2
1.1.1 Breve reseña histórica del quitosano	2
1.1.2 Obtención de quitosano a partir de α -quitina.....	3
1.1.3 Química del quitosano	7
1.1.3.1 Formación de policomplejos	7
1.1.3.2 Reacciones de entrecruzamiento	10
1.1.3.3 Cuaternización (alquilación exhaustiva del grupo amino).....	12
1.1.3.4 Preparación y modificación de electrodos	15
1.1.4 Aplicaciones.....	17
1.1.4.1 Química analítica	17
1.1.4.2 Biomedicina	17
1.1.4.3 Agricultura y ganadería.....	17
1.1.4.4 Cosméticos	17
1.1.4.5 Dietéticos	17
1.1.4.6 Industria.....	18
1.1.4.7 Tratamiento de agua	18
1.2 CROMO.....	20
1.2.1 Química del Cromo.....	20
1.2.2 Generación del contaminante.....	21
1.2.3 Efectos del Cromo en la salud humana.....	23
1.2.4 Efectos del Cromo en el medio ambiente	26
1.2.5 Límites ambientales	31
1.3 BIOSORCIÓN	32

1.4 BIOSORCIÓN CON QUITOSANO	32
1.5 ISOTERMA DE LANGMUIR	33
1.6 ISOTERMA DE FREUNDLICH	38
1.7 CINÉTICA DE BIOSORCIÓN CON QUITOSANO	39
1.7.1 Cinética química	39
1.7.2 factores que determinan la velocidad de una reacción	40
1.7.3 Definiciones	40
1.7.4 Mecanismos de reacción	41
1.7.4.1 Mecanismo de pseudo-primer orden	42
1.7.4.2 Mecanismo de pseudo-segundo orden	42
1.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	42
1.9 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).....	44
1.9.1 Aplicaciones.....	44

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	47
2.1.1 Reactivos.....	47
2.1.2 Equipos	47
2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	48
2.2.1 Caracterización del quitosano	48
2.2.1.1 Espectros infrarrojos de las películas de quitosano.....	48
2.2.1.2 Determinación del grado de desacetilación por valoración potenciométrica	49
2.2.1.3 Determinación de la masa molecular promedio viscosimétrica (Mv) del quitosano.....	50
2.2.2 Preparación de la sal de quitosano cuaternizado (SQC).....	51
2.2.3 Caracterización de la sal de quitosano cuaternizado	52
2.2.3.1 Espectros infrarrojos de las películas de quitosano cuaternizado.....	52
2.2.3.2 Determinación del grado de cuaternización de la sal de quitosano cuaternizado	53
2.2.4 Entrecruzamiento de la sal de quitosano cuaternizado (SQC) con glutaraldehído al 50 % (w/v).....	54
2.2.5 Efecto del pH en la sorción de Cr(VI).....	55
2.2.6 Estudio de equilibrio de sorción de Cr(VI).....	56
2.2.7 Estudio de la cinética de sorción de Cr(VI).....	57

2.2.8 Desorción de Cr(VI)	57
---------------------------------	----

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO.....	60
3.1.1 Espectro infrarrojo	60
3.1.2 Grado de desacetilación (GD).....	62
3.1.2.1 Método espectroscópico infrarrojo	62
3.1.2.2 Método potenciométrico.....	63
3.1.3 Masa molecular.....	65
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SAL DE QUITOSANO CUATERNIZADO	68
3.2.1 Espectro infrarrojo del quitosano cuaternizado	68
3.2.2 Grado de Cuaternización	70
3.3 ENTRECruzAMIENTO DE LA SAL DE QUITOSANO CUATERNIZADO (SQC) CON GLUTARALDEHIDO AL 50 % (W/V)	73
3.4 ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE Cr(VI).....	74
3.4.1 Efecto del pH en la sorción de Cr(VI) por QC y QCE	74
3.4.2 Isoterma de sorción de Cr(VI) con 100 mg de QCE a pH 4.5 y 9.5.....	80
3.4.3 Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5.....	82
3.4.4 Modelos de isotermas de sorción de Cr(VI)	83
3.4.4.1 Modelo de Langmuir	83
A) Modelo de Langmuir para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5	84
3.4.4.2 Modelo de Freundlich.....	85
A) Modelo de Freundlich para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5	86
3.4.5 Pruebas gráficas adicionales de isotermas de sorción	88
3.4.5.1 Modelo de Langmuir	89
3.4.5.2 Modelo de Freundlich.....	90
3.5 CINÉTICA DE SORCIÓN DE Cr(VI) POR QUITOSANO CUATERNIZADO ENTRECruzADO CON GLUTARALDEHIDO.....	91
3.5.1. Ecuación de pseudo-primer-orden	94
3.5.2 Ecuación de pseudo-segundo-orden	96

3.5.3 Pruebas gráficas adicionales de cinética de sorción	100
3.6 DESORCIÓN DE Cr(VI) DEL QUITOSANO	
CUATERNIZADO ENTRECruzADO CON GLUTARALDEHIDO.....	101
3.7 PRUEBAS ADICIONALES DE CARACTERIZACIÓN	102
3.7.1 Microscopía electrónica de barrido o exploración (SEM).....	103
3.7.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	104
CAPÍTULO 4: CONCLUSIÓN.....	105
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXO	
A.1 CÁLCULOS	114
A.1.1 Grado de desacetilación	114
A.1.1.1 Método gráfico por espectroscopia infrarroja	114
A.1.1.2 Método potenciométrico	117
A.1.2 Porcentaje de alejamiento del método potenciométrico	
respecto al método espectroscópico infrarrojo	118
A.1.3 Grado de cuaternización	118
A.1.4 Mecanismo de formación de la sal de quitosano cuaternizado	120
A.2 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE DESORCIÓN.....	120
A.2.1 Cinética: sorción y desorción de Cr(VI)	120
A.2.2 Masa de QCE presente en 0.1 g de QCE-Cr(VI).....	123
A.3 PREPARACIÓN DE LA SAL DE QUITOSANO CUATERNIZADO.....	124
A.4 FOTOGRAFÍAS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Figura 1.1: Unidad repetitiva de la quitina	2
Figura 1.2: Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina	5
Figura 1.3: Gambas de <i>Pandalus borealis</i> (crustáceo) para la obtención del quitosano comercial	5
Figura 1.4: Unidad repetitiva del quitano	6
Figura 1.5: Unidad repetitiva del quitosano.....	6
Figura 1.6: Comportamiento en el hinchamiento como función del pH para el sistema ácido acrílico (AA) y quitosano	8
Figura 1.7: Fotografías de (a) hidrogel no hinchado basado en un complejo polielectrolito de quitosano y ácido itacónico y (b) el mismo hidrogel de a hinchado en medio ácido	8
Figura 1.8: (a) Proceso de formación de las cápsulas de quitosano recubiertas con un poliácido derivado del scleroglucano y (b) Modelo propuesto para el ensamblaje de la piel en las cápsulas	9
Figura 1.9: Reacciones de entrecruzamiento para producir hidrogeles de quitosano usando un dialdehído como agente entrecruzante	10
Figura 1.10: Perfil de liberación en el tiempo del surfactante SDSS y del compuesto de comparación p-TSS.....	11
Figura 1.11: Isotermas de absorción para el SDSS y el p-TSS en un hidrogel de quitosano sclerodialdehído	12
Figura 1.12: (a) Espectros infrarrojos y (b) Comportamiento viscosimétrico del quitosano utilizado y del derivado cuaternizado (TMC)	14
Figura 1.13: (a) Variación de la turbidez como función (a) del pH del medio y (b) de la concentración de TMC añadido para una muestra de kaolinita en agua del grifo	15
Figura 1.14: (a) Esquema para la modificación química del electrodo de carbón vítreo con quitosano y (b) Comparación entre las respuestas electrodo modificado y sin modificar	16

Figura 1.15: Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado	18
Figura 1.16: Esquema general para el aprovechamiento de crustáceos en el desarrollo de aplicaciones de sus subproductos quitina y quitosano .	19
Figura 1.17: Fuentes naturales de cromo	22
Figura 1.18: Isoterma de adsorción de Langmuir	36
Figura 1.19: Linealización de la isoterma de Langmuir	38
Figura 1.20: Microscópio electrónico de barrido.....	43
Figura 1.21: Cabeza de hormiga vista con un SEM	43
Figura 1.22: Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo). Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002)	44
Figura 1.23: Termogramas correspondientes a la descomposición de cinco polímeros. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002)	45
Figura 1.24: Termograma del oxalato cálcico monohidratado Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002)	45

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Figura nº 3.1: Espectro infrarrojo del quitosano.....	60
Figura nº 3.2: a) Domszy - Roberts, b) Baxter; para determinar el grado de desacetilación	63
Figura nº 3.3: Curva de valoración potenciométrica del quitosano con NaOH 0.1 M (gráfico azul) y su primera derivada (gráfico marrón) para el cálculo de los puntos de equivalencia	64
Figura nº 3.4: Relación de η_{esp}/C vs C para calcular $[\eta]$	67
Figura nº 3.5: Espectro infrarrojo del quitosano cuaternizado	69
Figura nº 3.6: Comparación de espectros infrarrojos entre el quitosano y el quitosano cuaternizado.....	70

Figura n° 3.7: Valoración conductimétrica de la sal de quitosano cuaternizado con AgNO_3	71
Figura n° 3.8: Reacción química para la producción de la sal de quitosano cuaternizado	73
Figura n° 3.9: Variación del pH en la sorción de Cr(VI) por QC y QCE.....	74
Figura n° 3.10: Reacción del QC con el ion hidronio.....	75
Figura n° 3.11: Reacción del QC con el ion hidroxilo	75
Figura n° 3.12: Comparación entre concentración inicial y final de Cr(VI) con QC y QCE	77
Figura n° 3.13: Diagrama de distribución de las especies de Cr(VI) a distintos pH	78
Figura n° 3.14: Sorción de Cr(VI) con QC y QCE a distintos pH.....	79
Figura n° 3.15: Isoterma de sorción de Cr(VI) con 100 mg de QCE a pH 4.5 y 9.5.....	80
Figura n° 3.16: Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5	82
Figura n° 3.17: Linealización de la ecuación de Langmuir para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5	84
Figura n° 3.18: Linealización de la ecuación de Freundlich para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5	86
Figura n° 3.19: Isotermas de sorción del Q, QE, QC y QCE a pH 4.5	88
Figura n° 3.20: Isotermas experimentales de Q, QE, QC y QCE ajustadas al modelo teórico de Langmuir	89
Figura n° 3.21: Isotermas experimentales de Q, QE, QC y QCE ajustadas al modelo teórico de Freundlich.....	90
Figura n° 3.22: Cinética de sorción de Cr(VI) por QCE a pH 4.5.....	91
Figura n° 3.23: Cantidad sorbida de Cr(VI) por QCE en función del tiempo a un pH de 4.5 y una temperatura de 18° C.....	92
Figura n° 3.24: Cinética de sorción de Cr(VI) por QCE a pH 9.5.....	93
Figura n° 3.25: Cantidad sorbida de Cr(VI) por QCE en función del tiempo a un pH de 9.5 y una temperatura de 18° C.....	94
Figura n° 3.26: Ecuación de pseudo-primer-orden a pH 4.5	95
Figura n° 3.27: Ecuación de pseudo-primer-orden a pH 9.5	95
Figura n° 3.28: Ecuación de pseudo-segundo-orden a pH 4.5.....	96
Figura n° 3.29: Ecuación de pseudo-segundo-orden a pH 9.5.....	97

Figura n° 3.30: Cinética de sorción del Cr (VI) por el Q, QE, QC y QCE a pH 4.5 y T = 18 °C.....	100
Figura n° 3.31: Linealización de la cinética de sorción de Cr (VI) por el Q, QE, QC y QCE a una ecuación de segundo orden	101
Figura n° 3.32: Fotos SEM del QC virgen (a) y el QC sorbidos con Cr(VI) (b).....	103
Figura n° 3.33: Fotos SEM del QCE virgen (c) y el QCE sorbidos con Cr(VI) (d).....	103
Figura n° 3.34: Termograma de QC, QCE, QC-Cr y QCE-Cr	104

ANEXO DE FIGURAS

Figura A.1: a) Domszy - Roberts, b) Baxter; para determinar el grado de desacetilación.....	114
Figura A.2: Primera derivada de la valoración potenciométrica del quitosano con NaOH 0.1 M para el cálculo de los puntos de equivalencia	117
Figura A.3: Mecanismo de formación de la sal de quitosano cuaternizado	120
Figura A.4: Reacción química para la producción de la sal de quitosano cuaternizado	124

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Tabla 1.1: Características químicas del cromo	21
Tabla 1.2: Ejemplos de tóxicos que dañan las vías respiratorias.....	24

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla n° 3.1: Grupos funcionales característicos del quitosano	61
Tabla n° 3.2: Viscosidades que se consideran en los cálculos.....	66
Tabla n° 3.3: Determinación de parámetros de las diferentes concentraciones de quitosano a 30° C	66
Tabla n° 3.4: Resumen de resultados.....	72
Tabla n° 3.5: Parámetros calculados para las isotermas de Langmuir y Freundlich	87
Tabla n° 3.6: Parámetros de la ecuación de Langmuir para las isotermas experimentales del Q, QE, QC y QCE.....	90
Tabla n° 3.7: Parámetros de la ecuación de Freundlich para las isotermas experimentales del Q, QE, QC y QCE	91
Tabla n° 3.8: Resumen de los parámetros cinéticos	98
Tabla n° 3.9: Parámetros cinéticos de segundo orden del Q, QE, QC y QCE.....	101
Tabla n° 3.10: Porcentaje de desorción de Cr(VI) utilizando diferentes concentraciones de NaCl/NaOH	102

ANEXO DE TABLAS

Tabla A.1: Datos de masa, volumen y concentración inicial para la sorción	120
Tabla A.2: Datos de sorción a pH 4.5.....	121
Tabla A.3: Datos de sorción a pH 9.5.....	121

Tabla A.4: Datos de concentración, masa y volumen para la desorción de Cr (VI) y un pH de 4.5 utilizado en la sorción	121
Tabla A.5: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.01M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción	121
Tabla A.6: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.1M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción	121
Tabla A.7: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 1.0 M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción	122
Tabla A.8: Datos de concentración, masa y volumen para la desorción de Cr (VI) y un pH de 9.5 utilizado en la sorción.....	122
Tabla A.9: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.01 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción	122
Tabla A.10: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.1 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción	122
Tabla A.11: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 1.0 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción	122

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS UTILIZADOS

AA: Ácido acrílico.

SDSS: Dodecilbencensulfonato de sodio.

p-TSS: p-toluen sulfunato de sodio.

PVA: Polivinil alcohol.

TMC: Trimetil-QUITOSANO.

GCE: Electrodo de carbón vítreo.

FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

GD: Grado de desacetilación.

Mv: Masa molecular promedio viscosimétrica.

[η]: Viscosidad intrínseca.

SQC: Sal de quitosano cuaternizado.

CTAG: Cloruro de trimetil amonio glicidil.

QCE: Quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído.

QC: Quitosano cuaternizado.

Q: Quitosano.

QE: Quitosano entrecruzado con glutaraldehído.

QC-Cr(VI): Quitosano cuaternizado sorbido con Cromo VI.

QCE-Cr(VI): Quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído
sorbido con Cromo VI.

% D: Porcentaje de desorción.

OMS: Organización mundial de la salud.

EPA: Agencia de protección del medio ambiente.

SEM: Microscopía electrónica de exploración o barrido.

TGA: Análisis termogravimétrico.

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue la sorción de Cr(VI) de soluciones acuosas, usando quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído (QCE).

La sal de quitosano cuaternizado (SQC) fue obtenido con la ayuda de un sustituyente que contenía un grupo de amonio cuaternario, cloruro de trimetil amonio glicidil (CTAG). El polímero fue caracterizado por espectroscopia infrarroja y valoración conductimétrica para hallar los grupos funcionales característicos y la cantidad de grupos de amonio cuaternario respectivamente. También se caracterizó previamente al quitosano utilizado para la síntesis. Los grupos funcionales característicos se determinó por espectroscopia infrarroja, la masa molecular por el método viscosimétrico y el porcentaje de desacetilación por el método de la línea base en espectroscopia infrarroja y por el método potenciométrico.

El pH óptimo encontrado para la sorción de Cr(VI) por el QCE fue de 4.5. El estudio del equilibrio de sorción del ion Cr(VI) fue realizado bajo condiciones controladas de pH, tiempo y cantidad de quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído. El mecanismo de la cinética de sorción del ion Cr(VI) fue mejor descrito por la ecuación de pseudo-segundo-orden con una constante de velocidad de $0.6017 \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ a un pH de 4.5. El modelo de equilibrio de la isoterma de sorción que mejor se ajustó al presente trabajo fue la isoterma teórica de Freundlich y esto fue corroborado por la constante de Pearson al cuadrado (R^2) que para las masas de 50, 100 y 200 mg fueron de 0.9910, 0.9908 y 0.9871 respectivamente. La desorción de Cr(VI) del QCE fue de 99.78 % con una solución de NaCl/NaOH 1.0 M a un pH de 4.5.

Adicionalmente se realizaron pruebas de cinética y equilibrio para la comparación entre quitosano (Q), quitosano entrecruzado (QE), quitosano cuaternizado (QC) y quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído (QCE), mostrando que el QCE fue el mejor sorbente del Cr(VI), por su mejor resistencia en medio ácido (pH =4.5) y su mejor captación del sorbato frente a los demás biopolímeros en las mismas condiciones de experimentación.

Se comprobó por Análisis Termogravimétrico (TGA) que el QCE fue el biopolímero más estable, pues se descompuso a mayores temperaturas.

Finalmente se comprobó por SEM que el QCE presentó la superficie más compacta que los demás biopolímeros para la sorción de Cr(VI).

INTRODUCCIÓN

Las fuentes de contaminación por cromo de importancia son aquellas relacionadas con el ambiente ocupacional. Con el crecimiento de las actividades industriales las fuentes de contaminación del medio por cromo y otros metales han aumentado considerablemente. Los principales compuestos que tienen interés por su prevalencia en el ambiente son los trivalentes (Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) y los hexavalentes (CrO_3 , H_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [1].

Al hablar de fuentes de contaminación en el ambiente ocupacional es importante señalar que éstas son también responsables, en gran parte, de la contaminación del ambiente general, lo que determinará en gran medida la exposición de la población general.

Las principales actividades que involucran la contaminación por cromo son la minería y la industria textil, manufacturera, química, entre otras. La extracción de la cromita (FeOCr_2O_3), es la fuente más evidente y que puede causar las concentraciones más altas de polvo de cromo en el ambiente. En la industria el cromo se utiliza principalmente en el revestimiento de metales (cromados) con fines estéticos, decoración y cambios de color de distintos materiales. Además, este elemento es un importante agente en los procesos de curtido de pieles.

Las industrias que presentan mayor riesgo por la presencia de cromo, según su rama o tipo, son las de cemento, colorantes, construcción, curtidurías, metalurgia, pinturas (anticorrosivas) y material fotográfico.

En el aire no contaminado el cromo se encuentra normalmente en concentraciones entre $0,01-0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, niveles que no causan daños a la salud*. Sin embargo, la contaminación industrial puede elevar la concentración de cromo en el aire que superan los $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2].

(*) Según la OMS, el límite máximo permisible de cromo en el aire es de $0.050 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Según la EPA, el límite máximo permisible de cromo en agua potable es de 0.1 ppm.

Según la OMS, el límite máximo permisible de cromo en suelo es de 250 mg/Kg.

En el agua los niveles naturales de cromo son bajos alcanzando en los ríos concentraciones de cromo que varían entre 0.1 a 5 $\mu\text{g/L}$. En el océano, las concentraciones son inferiores a 5 $\mu\text{g/L}$. Las actividades y efluentes industriales son los principales contaminantes de los cursos de agua llegando a elevar las concentraciones de cromo por sobre 25 $\mu\text{g/L}$ [3].

En el suelo el cromo se puede encontrar en concentraciones de hasta 250 mg/kg. En general, se encuentran concentraciones medias de 125 mg/kg, pero la contaminación por el uso de fertilizantes puede elevarlas [1].

Los alimentos constituyen para el hombre la fuente ambiental de cromo natural más importante. Aportes superiores proporcionados por otros medios como aire y agua, habitualmente se deben a contaminación artificial, correspondiendo principalmente a cromo hexavalente. La presencia del cromo en los alimentos es muy variable, con rangos entre 20 y 600 $\mu\text{g/kg}$. Se presentan valores de 20-50 $\mu\text{g/kg}$ en las verduras, 20 $\mu\text{g/kg}$ en las frutas, 40 $\mu\text{g/kg}$ en los cereales y 20-200 $\mu\text{g/kg}$ en algunos alimentos marinos. Se estima que la ingestión diaria de cromo en condiciones normales puede variar de 5 a 500 μg , con un valor promedio diario de 100-300 μg . Cantidades adicionales pueden ser causadas por la contaminación antropogénica del ambiente en general. [4].

Finalmente, en el tabaco se han constatado concentraciones de hasta 390 μg de cromo por Kg de tabaco, o también, de 1,4 μg por cigarrillo, sin que se hayan hecho evaluaciones sobre la proporción que de este metal se absorbe por la vía respiratoria. [1].

A pesar que este metal es esencial para el metabolismo humano en bajas concentraciones (0.03 - 0.1 mg/día), es tóxico y cancerígeno en concentraciones altas (mayor a 0.1 mg/día). El Cr(VI) es principalmente removido de las aguas contaminadas mediante reducción a Cr(III) y posteriormente precipitado en forma de hidróxido. Sin embargo, el proceso genera mucho lodo que es muy difícil de tratar. Por tanto, es necesario el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento que no solo sean efectivos, sino también factibles en términos de costo [5-7].

La sorción es un método muy efectivo extensamente usado en la remoción de metales tóxicos desde contaminantes acuosos en la industria. El uso de biopolímeros como sorbentes es una técnica que apareció para el tratamiento de efluentes de metales tóxicos en el sector minero y en las industrias químicas, manufactureras, etc [8, 9].

El biopolímero de quitosano resultó ser un efectivo sorbente de metales de transición [8-13]. Esta capacidad es, sin embargo, influenciado por el pH de la solución. Varias modificaciones químicas ha sido aplicado al quitosano para mejorar la interacción con los iones metálicos.

El quitosano posee un valor del $pK_a \sim 5,6$; siendo soluble solo en soluciones ácidas con valores de $pH < 6$, se ha venido buscando extender el intervalo de pH donde se pueda utilizar dicho biopolímero en solución, para darle una mayor aplicabilidad. En ese sentido, un material con una mayor densidad de carga generaría seguramente una mayor solubilidad; por ello, una de las rutas propuestas para lograr este objetivo es lograr una alta eficiencia en la cuaternización de los grupos aminos en las cadenas del polímero. Existen diversos métodos de cuaternización de grupos amino primario y secundario, algunos de los cuales ya se han aplicado con éxito al quitosano, obteniéndose diferentes derivados alquilados. En este trabajo se utilizó un compuesto de amonio cuaternario conocido como cloruro de trimetil amonio glicidil para sintetizar la sal de quitosano cuaternizado, considerando su escasa aplicación, y luego de su reticulación con glutaraldehído se usó para la sorción del ion $Cr(VI)$ en medios acuosos.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Sorción de Cr(VI) de soluciones acuosas, usando quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído (QCE).

Objetivos específicos:

1. Preparar el quitosano cuaternizado (QC) a partir de quitosano (Q) en combinación con el reactivo cloruro de trimetil amonio glicidil (CTAG) y entrecruzarlo con glutaraldehído para su mayor estabilidad en medios ácido y básicos.
2. Caracterizar el quitosano cuaternizado (QC) por las siguientes técnicas: Espectroscopia IR, valoración conductimétrica, SEM y TGA.
3. Utilizar el Quitosano Cuaternizado Entrecruzado con glutaraldehído (QCE) en la sorción del ion Cr(VI) de una solución acuosa preparada y desorberlo.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Quitosano

1.1.1 Breve reseña histórica del Quitosano:

Por su amplia distribución en la naturaleza la quitina es el segundo polisacárido en abundancia, después de la celulosa. Fue descubierta por Braconnot en 1811 cuando estudiaba las sustancias derivadas del Agáriscos Volváceas y otros hongos. Posteriormente Odier, en un artículo sobre insectos reportó que había encontrado en algunos insectos la misma sustancia que forma la estructura de las plantas, llamándola “quitina” (del griego tunic, envoltura). Payen, en 1843, inició una controversia que duró más de cien años sobre las diferencias entre la quitina y la celulosa, en parte porque se pensaba que la presencia de nitrógeno reportada en algunas investigaciones se debía a residuos de proteínas que no podían ser completamente eliminados de las muestras.

El nombre sistemático de la quitina es β (1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa. Se encuentra principalmente en las conchas de crustáceos y formando parte del exoesqueleto de los insectos, así como también de las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas [14]. La quitina es completamente soluble en agua o en medio ácido. Su estructura es la siguiente:

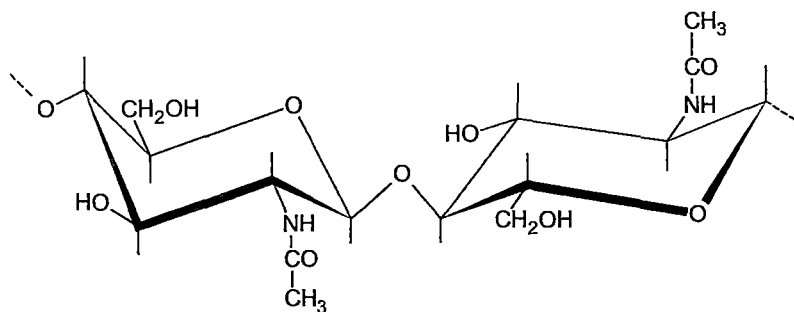


Figura n° 1.1: Unidad repetitiva de la quitina

Por su parte, el quitosano es también un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Más tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano” (también se conoce como quitosana en algunos lugares, chitosan en inglés). El quitosano es considerado un polímero heterogéneo de unidades D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. El quitosano es un material altamente variable en sus características, entre ellos el porcentaje de desacetilación, masa molecular y cristalinidad, observándose discrepancias entre los diferentes estudios relacionados con la sorción de metales como Cu, Pb, Zn, As, Sb, Hg, etc [8-13].

Estas características también pueden ser explicadas en el origen del material, ya que la quitina puede ser extraída de diferentes materiales biológicos, las cuales darán origen a tres tipos de quitina, y son definidas en relación con la orientación de sus cadenas: un arreglo antiparalelo se denomina α -quitina, forma más estable y abundante (generalmente se encuentra en la cutícula de artrópodos y exoesqueletos de cangrejos y camarones), un arreglo paralelo se denomina β -quitina, y una mezcla de arreglos, dos paralelos y uno antiparalelo se denomina γ -quitina (ambas formas obtenidas a partir del esqueleto del calamar). Estas tres formas generalmente diferenciadas en la dureza, siguiendo el orden: α -quitina, β -quitina, γ -quitina. Otra razón que puede afectar las características del material son las condiciones experimentales empleadas en la obtención de la quitina y quitosano. Esto básicamente puede afectar el porcentaje de desacetilación, la cristalinidad y la masa molecular del quitosano [15].

1.1.2 Obtención de quitosano a partir de α -quitina

El quitosano en la forma de α -quitina se produce comercialmente mediante la desacetilación de la α -quitina. Veamos primero como se obtiene la α -quitina:

La α -quitina se obtiene comercialmente del exoesqueleto de cangrejos y camarones. El exoesqueleto tiene como componentes principales quitina, carbonato de calcio y proteínas. También contiene pigmentos y grasa en pequeñas cantidades. La quitina es muy estable a los ácidos y álcalis y no es soluble en disolventes ordinarios. Por lo tanto, se puede aislar como un producto que permanece después de la descomposición con ácido y álcali de las otras sustancias presentes en el exoesqueleto. El exoesqueleto primero se limpia y trata con ácido para remover el carbonato de calcio. Para la desmineralización generalmente se utiliza HCl, HNO₃, H₂SO₃, CH₃COOH o HCOOH, pero el HCl es el preferido y se usa en concentraciones entre 0.3 y 2 M durante 1-48 h a temperaturas que varían de 0 a 100°C. El HCl durante el proceso también disminuye el peso molecular de la quitina. El exoesqueleto descalcificado, se corta en pequeños pedazos o se pulveriza y se desproteíniza con tratamientos alcalinos. La solución alcalina penetra en los intersticios de la matriz del caparazón para romper el enlace entre las proteínas y la quitina. Típicamente se trata con soluciones acuosas de NaOH 1-2 M durante 1-72 h a temperaturas que varían de 65 a 100°C. La quitina se obtiene como un polvo blanquecino. El tratamiento alcalino, además, produce desacetilación en la molécula de quitina. También se pueden utilizar métodos complementarios al tratamiento ácido-base. Por ejemplo, la degradación enzimática de las proteínas con proteáceas en condiciones suaves. Sin embargo, después del tratamiento permanece proteína residual entre 1 a 7% y el tiempo de reacción es más largo comparado con el método químico.

En el siguiente esquema se aprecia los pasos elementales en la obtención del quitosano:

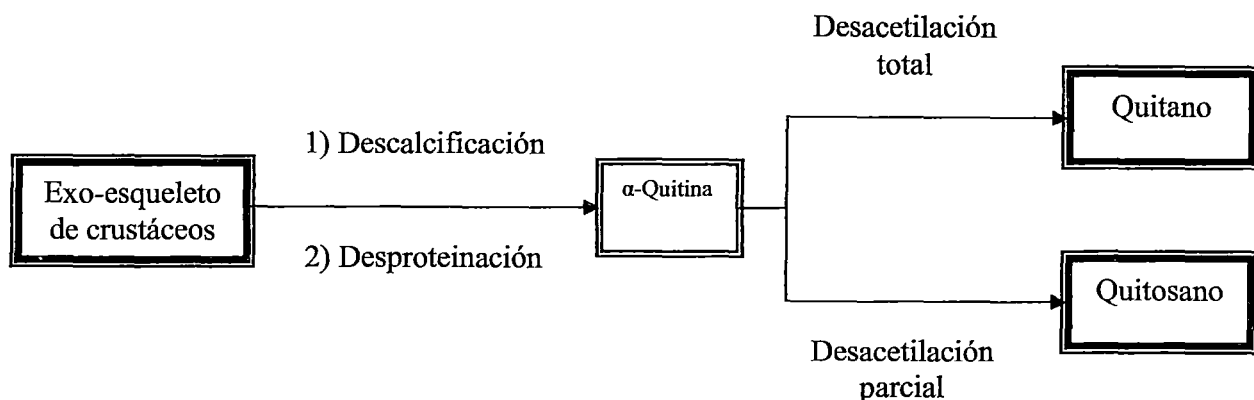


Figura nº 1.2: Esquema elemental de la producción de los derivados de la α -quitina.



Figura nº 1.3: Gambas de *Pandalus borealis* (crustáceo) para la obtención del quitosano comercial.

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano; sin embargo, cuando la desacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades $\beta(1-4)$ -2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa y $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanos. La

diferencia en las propiedades de estos materiales puede llegar a ser notable, como por ejemplo la distinta solubilidad en medio acuoso que pueden llegar a tener. Las estructuras químicas del quitano y el quitosano se muestran a continuación:

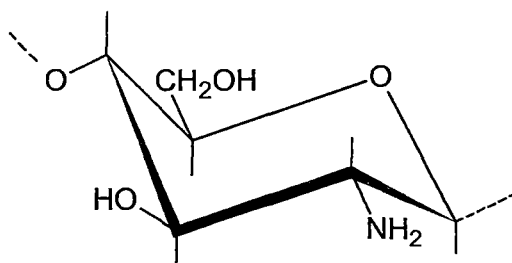


Figura n° 1.4: Unidad repetitiva del quitano.

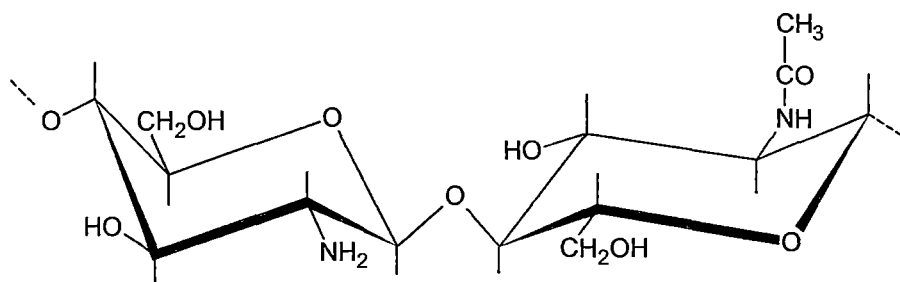


Figura n° 1.5: Unidad repetitiva del quitosano.

La presencia de grupos aminas en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, agricultura, etc.

Es importante recalcar la febril actividad que se desarrolla en torno a estos materiales, lo que se ha traducido en la aparición de Congresos, Simposios, Conferencias, etc., dedicados exclusivamente a ellos. Su importancia adquirió matiz internacional como materiales poliméricos de primer orden, especialmente por su biodegradabilidad.

1.1.3 Química del quitosano:

En esta parte se expondrán resumidamente algunos de los resultados más actuales en las reacciones del quitosano:

1.1.3.1 Formación de policomplejos:

Los complejos polielectrolitos son formados por la atracción electrostática de dos polielectrolitos con cargas opuestas como fuerza conductora del proceso. Por su naturaleza policationica, el quitosano ha sido usado para la complejación de proteínas ácidas en una variedad de fluidos biológicos, los cuales pueden ser manipulados con relativa facilidad [16]. Igualmente se ha logrado preparar una serie de policomplejos que tienen características de hidrogeles, motivo por el cual ha sido posible estudiarlos en la liberación controlada de drogas, incluyendo tratamientos anticancerosos [17].

En su proceso de hinchamiento normalmente los hidrogeles preparados por el entrecruzamiento de una sola especie de polielectrolito (un polication o un polianión) son altamente sensibles al pH del medio. Por lo general, los hidrogeles preparados con quitosano logran un grado de hinchamiento máximo a valores de pH ácidos bien determinados, debido a que el máximo grado de hinchamiento de estos materiales surge de un compromiso entre la máxima repulsión que pueden experimentar los grupos cargados y el mínimo apantallamiento que genera la adición de un exceso del ácido. En el caso de los complejos polielectrolitos, entrecruzados químicamente en reacciones posteriores, es posible obtener materiales que se hinchen tanto a pH ácido como a pH básico. La generación de un hidrogel, formado inicialmente mediante la formación de un complejo polielectrolito entre el poliácido acrílico y el quitosano (mediante una reacción de polimerización a templado del ácido acrílico vía radicales libres en medio acuoso) es un ejemplo de este tipo de materiales [18]. En la figura 1.6 se muestra su comportamiento de hinchamiento en función del pH en el medio externo.

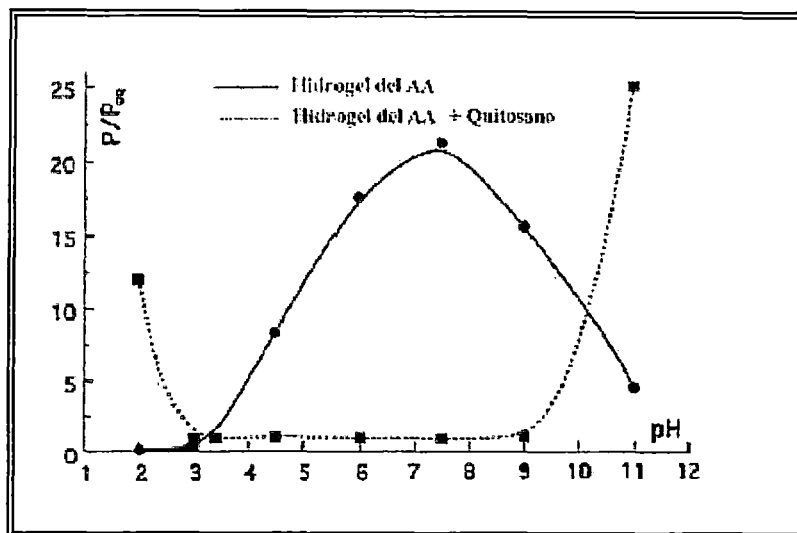


Figura nº 1.6: Comportamiento en el hinchamiento como función del pH para el sistema ácido acrílico (AA) y quitosano.

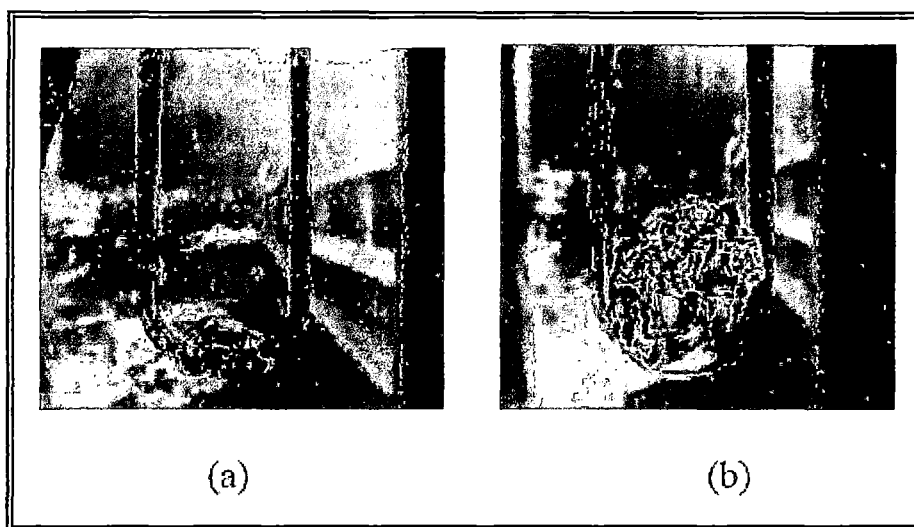


Figura nº 1.7: Fotografías de (a) hidrogel no hinchado basado en un complejo polielectrolito de quitosano y ácido itacónico y (b) el mismo hidrogel mostrado en “a” hinchado en medio ácido.

La figura 1.7 muestra las fotografías del hidrogel obtenido del complejo polielectrolito formado por la polimerización a templado ácido itacónico y el quitosano, usando cantidades relativamente bajas del polication [19]. La realización de esta experiencia ha

permitido confirmar que la interacción electrostática entre ambos polielectrolitos puede llegar a ser bastante significativa, como para producir un entrecruzamiento físico.

En este breve resumen es conveniente mostrar un tipo de ensamblaje tipo complejo polielectrolito que encapsula una solución concentrada de un polielectrolito dentro de una piel formada por la interacción electrostática de dicho polielectrolito con otro de carga opuesta. La figura 1.8 (b) muestra un modelo propuesto para la formación de dicho ensamblaje, usando una solución de quitosano, encapsulada en la piel formada con el biopolímero denominado Sclerox, el cual es el producto de la oxidación a poliácido del scleroglucano. En la figura 1.8 (a) se muestra un esquema del proceso de preparación de estos ensamblajes interpoliméricos, que incluso han sido probados en su capacidad para atrapar diversas especies, como por ejemplo colorantes aniónicos y cationes metálicos como Cu^{2+} . Igualmente este tipo de ensamblajes ha sido propuesto para la encapsulación de enzimas.

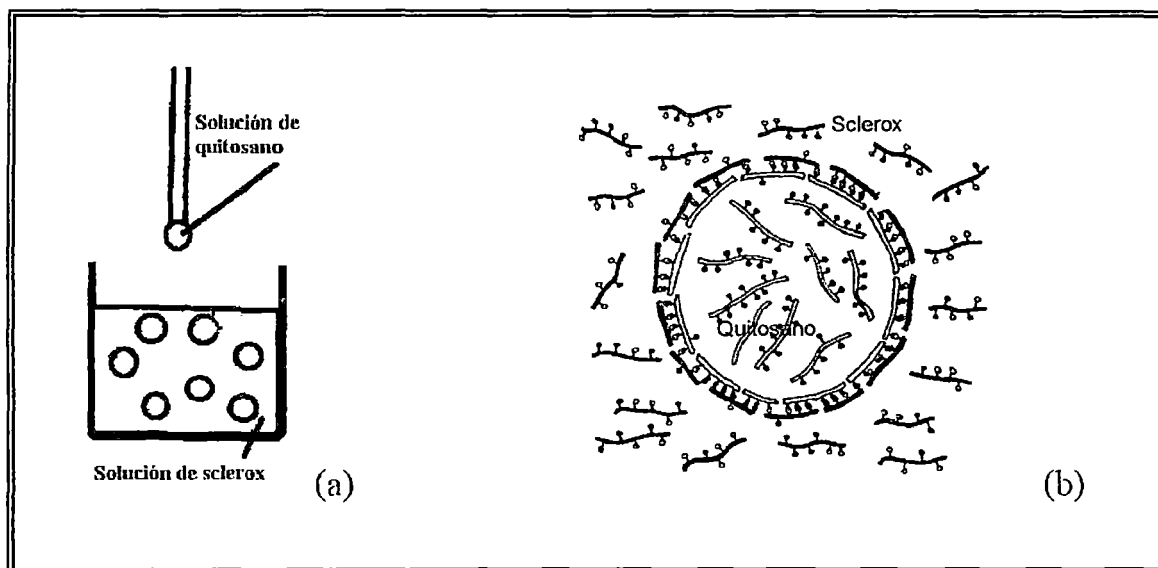


Figura nº 1.8: (a) Proceso de formación de las cápsulas de quitosano recubiertas con un poliácido derivado del scleroglucano y (b) Modelo propuesto para el ensamblaje de la piel en las cápsulas.

1.1.3.2 Reacciones de entrecruzamiento:

Los hidrogeles químicos son redes tridimensionales formadas por la unión covalente de todas las cadenas de polímeros existentes en un sistema determinado, hasta formar, teóricamente, una sola macromolécula. El quitosano es uno de los biomateriales más extensamente estudiados en este sentido. Existen varios agentes entrecruzantes que han sido estudiados para tal fin, como por ejemplo la epíclorhidrina y el etilenglicol glicidil éter. Pero quizás la reacción de entrecruzamiento más frecuentemente utilizada para este fin es la reacción con dialdehídos para formar uniones químicas tipo base de Schiff [20]. Las bases de Schiff (II) son especies generadas a partir de reacciones reversibles; sin embargo, estas especies pueden ser convertidas en materiales más estables (III) mediante una reacción de hidrogenación con reactivos comunes como el cianoborohidruro de sodio, de acuerdo con el siguiente esquema:

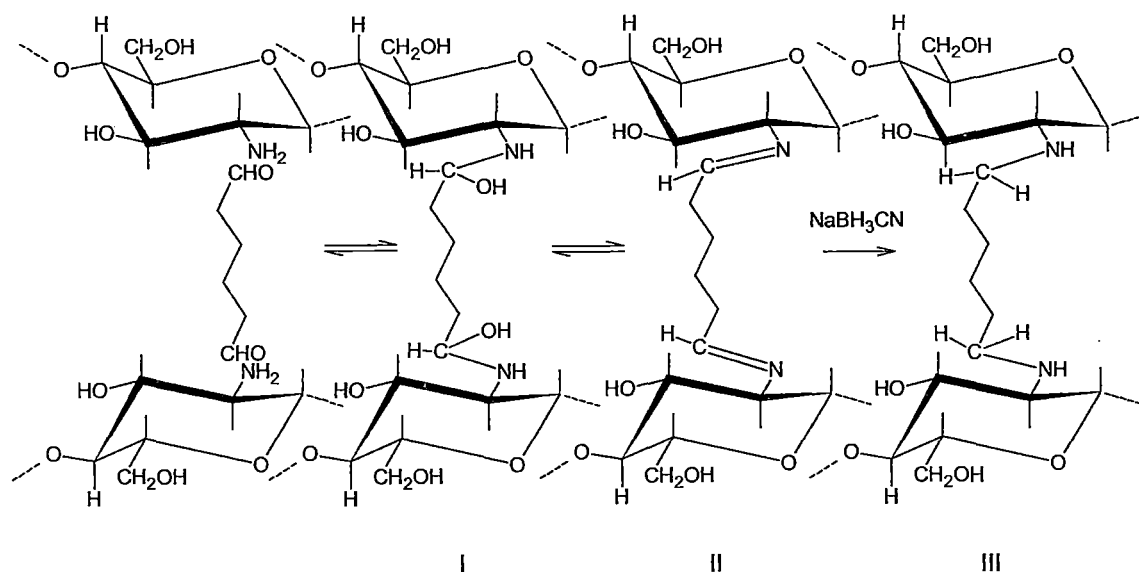


Figura n° 1.9: Reacciones de entrecruzamiento para producir hidrogeles de quitosano usando un dialdehído como agente entrecruzante.

Obviamente un polímero con grupos aldehidos es candidato obligado para la preparación de este tipo de hidrogeles, especialmente si dicho material proviene de fuentes naturales como el biopolímero denominado scleroglucano (Polytran, Biopolímero CS), el cual es secretado por hongos del género *Sclerotium*, entre otros. Este material ha sido oxidado exitosamente a un derivado conocido como sclerodialdehido mediante la conocida reacción de grupos hidroxilo vecinales con periodato de sodio. Posteriormente, a través de una reacción similar a la mostrada en el esquema anterior, se ha logrado producir un hidrogel que ha sido estudiado en sus propiedades de hinchamiento en función del pH del medio, absorción de compuestos aniónicos como el ácido salicílico, cationes metálicos y también su interacción con surfactantes, donde fue posible observar el llamado colapso del sistema [21]. La figura 1.10 muestra el perfil de liberación en el tiempo del surfactante dodecilsulfonato de sodio (SDSS) y el compuesto de comparación, p-toluen sulfonato de sodio (p-TSS), mientras que en la figura 1.11 podemos observar las respectivas isotermas de absorción.

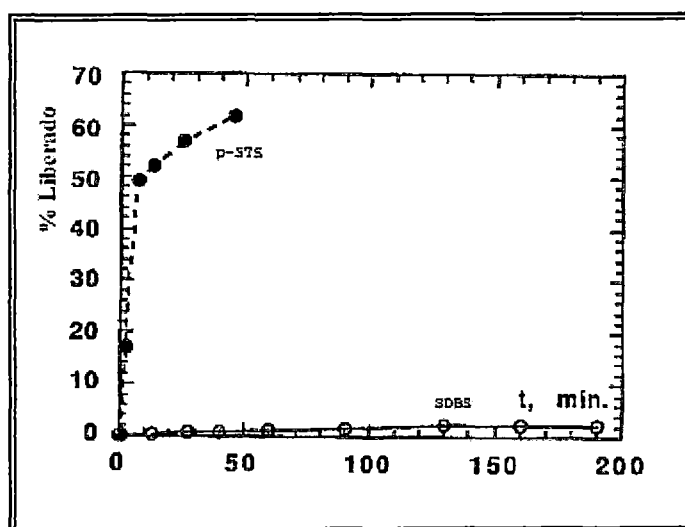


Figura n° 1.10: Perfil de liberación en el tiempo del surfactante SDSS y del compuesto de comparación p-TSS.

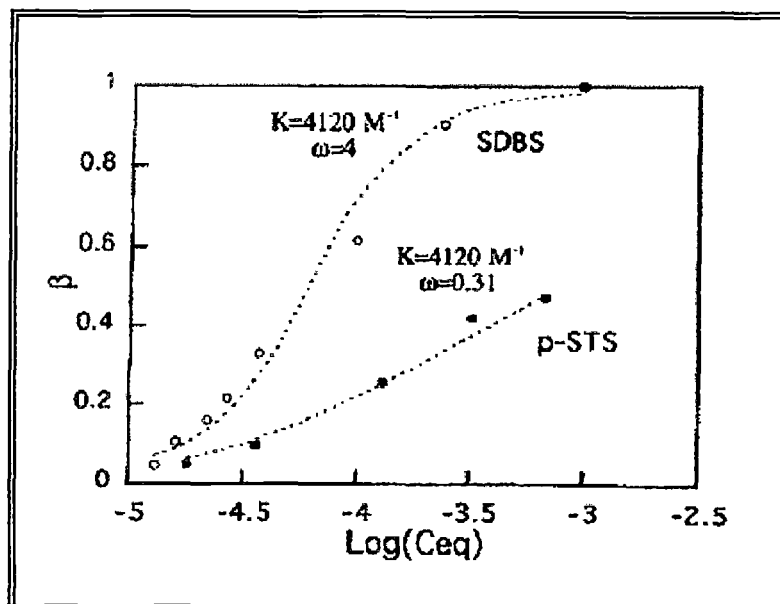


Figura nº 1.11: Isotermas de absorción para el SDSS y el p-TSS en un hidrogel de quitosano sclerodialdehído.

También ha sido posible obtener hidrogeles de este tipo, usando quitosano, mediante una serie de modificaciones químicas sumamente interesantes en un polímero sintético como el polivinil alcohol (PVA) [22]. Este último fue inteligentemente modificado aprovechando que normalmente en su cadena pueden encontrarse, distribuidas al azar, uniones cola-cola que generan grupos OH vecinales; estos grupos vecinales pueden ser oxidados a grupos aldehídos, los que a su vez pueden formar bases de Schiff con el quitosano, etc.

La formación de redes tridimensionales con quitosano también se han realizado con diversos agentes entrecruzantes macromoleculares, como por ejemplo mediante reacciones de injerto del poliácido acrílico a través del grupo amina [23].

1.1.3.3 Cuaternización (alquilación exhaustiva del grupo amino):

La cuaternización consiste en formar enlaces covalentes con el grupo amino del quitosano con compuestos de aminos cuaternizados para extender el rango de pH de solubilidad del biopolímero en soluciones acuosas, para su mayor aplicabilidad, ya que

seguramente una mayor densidad de carga generaría mayor interacción con el disolvente.

Lo anterior debido a que el quitosano posee un valor del $pK_a \sim 5,6$, siendo soluble solo en soluciones ácidas con valores de $pH < 6$. Por ello, una de las rutas propuestas para lograr este objetivo es lograr una alta eficiencia en la cuaternización de los grupos aminos en las cadenas del polímero. Existen diversos métodos de cuaternización de grupos amino primario y secundario, algunos de los cuales ya se han aplicado con éxito al quitosano, obteniéndose diferentes derivados alquilados. Se ha logrado comprobar experimentalmente que el grado de cuaternización y su porcentaje pueden ser controlados mediante el número de pasos de la reacción, el tiempo de duración de dichos pasos y la concentración del agente alquilante.

Uno de los métodos más usados para realizar esta modificación hace uso de la preparación de intermediarios monoalquilados tipo base de Schiff's para su posterior alquilación exhaustiva usando yoduro de metilo. Normalmente los productos obtenidos mejoran sustancialmente su solubilidad en agua con relación al quitosano virgen. Estos materiales han mostrado actividad antibacterial sobre *S. Aureus*, habiéndose notado un incremento de dicha actividad conforme aumenta el tamaño de la cadena alquilante [24]. También Jia y colaboradores sintetizaron y estudiaron derivados cuaternizados del quitosano en su acción antibacterial sobre *E. Coli* [25], demostrando que esta es mayor para altos pesos moleculares y apreciándose mayor efectividad para sustituyentes alquilo con mayores longitudes de cadena.

Una aplicación sumamente interesante de los derivados cuaternizados del quitosano es la que pudiera derivarse de las prometedoras propiedades de transporte de compuestos hidrofílicos, a través de monocapas de células intestinales de Caco-2, que ha exhibido el trimetil-quitosano (TMC). Thanou y colaboradores [26] han observado que este polímero es capaz de abrir las uniones compactas del epitelio intestinal a valores de pH fisiológico, donde el quitosano es insoluble, y por lo tanto, inefectivo. Han sugerido que la alta densidad de carga del TMC es necesaria para mejorar sustancialmente la permeabilidad paracelular del epitelio intestinal; se espera a corto plazo que este material refuerce la permeación de drogas macromoleculares hidrófilas como, por ejemplo, los péptidos y las proteínas. Otros investigadores han confirmado estos resultados.

En otro tipo de aplicación, de los derivados cuaternizados del quitosano han sido utilizados también como agente floculante en el tratamiento de aguas de desecho que contienen glutamato de sodio [27] mostrando alta eficiencia en la remoción de la turbidez en un intervalo amplio de pH. Por su parte, Kim y colaboradores [24] también han sintetizado una serie de derivados cuaternizados que han mostrado un alto poder floculante, independientemente del valor del pH; aparentemente el poder floculante incrementa con el tamaño de la cadena alquílica. En los laboratorios se trabaja actualmente en la metilación exhaustiva del quitosano y su caracterización (véase la figura 1.12 (a) con los espectros de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la especie obtenida) habiéndose ensayado algunos de los materiales obtenidos en la floculación de kaolinita y polvo de tierra en agua desmineralizada y en agua del grifo. Existe una mejoría que se manifiesta en la solubilidad de los materiales cuaternizados, así como también se ha confirmado su comportamiento de polielectrolito fuerte cuando se realizan estudios de viscosimetría y se comparan con los del material de partida, en las mismas condiciones de pH, tal como puede observarse en la figura 1.12 (b).

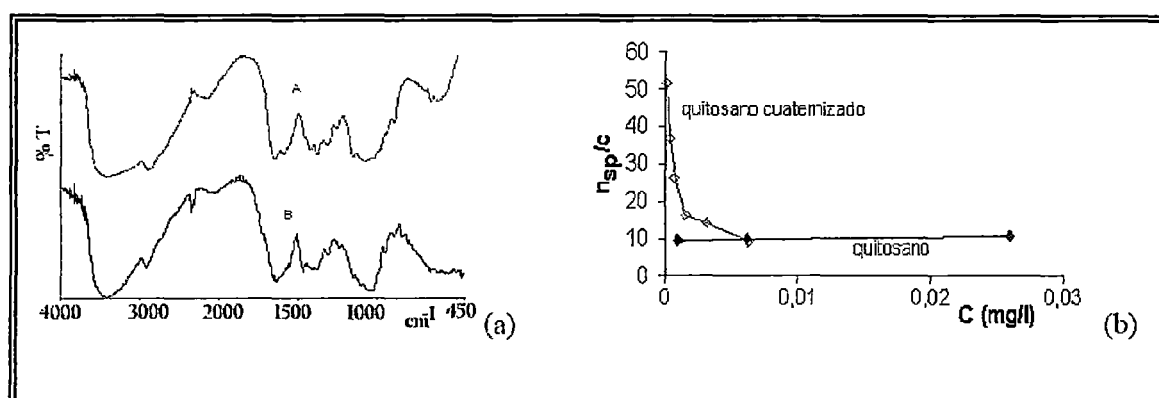


Figura n° 1.12: (a) Espectros infrarrojos y (b) Comportamiento viscosimétrico del quitosano utilizado y del derivado cuaternizado (TMC).

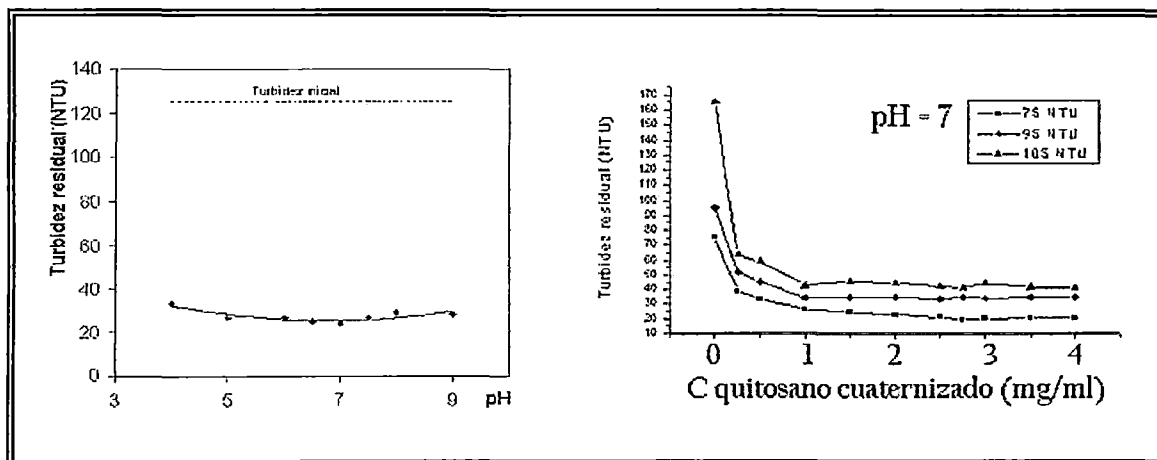


Figura n° 1.13: Variación de la turbidez como función (a) del pH del medio y (b) de la concentración de TMC añadido para una muestra de kaolinita en agua del grifo.

La figura 1.13, por su parte, muestra los valores de turbidez antes y después del proceso de floculación inducido por la presencia de TMC, a diferentes valores de pH, incluyendo valores mayores que 6,5 como puede apreciarse.

En este trabajo se eligió el método de cuaternización del grupo amino del quitosano (QC), debido a que se pudo utilizar este biopolímero a amplios rangos de pH (2-10) y luego de su entrecruzamiento con glutaraldehído (QCE) se usó en la sorción de Cr(VI) de soluciones acuosas, pues el QCE tuvo mayor estabilidad en medios ácidos y básicos (no se observó disolución apreciable del QCE).

1.1.3.4 Preparación y modificación de electrodos:

El uso de electrodos para la determinación selectiva de iones metálicos es ampliamente conocido. Como un ejemplo de la aplicación de este tipo de electrodos basados en membranas preparadas con quitosano, éste se ha estudiado en mezclas con distintos polímeros, habiéndose obtenido algunas membranas que resultaron selectivas al Cr(III). En este sentido, se han obtenido resultados aceptables con acetato de celulosa [28]. Los estudios se realizaron simulando condiciones similares a la de los baños de cromo en tonerías, con el fin de desarrollar un método analítico para la determinación de esta

especie y su posible aplicación en procesos industriales. El sistema incluso mostró selectividad por el Cr(III) cuando se estudió la presencia de algunos interferentes, bien sean otros iones metálicos como Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , el ión amonio o el fenol.

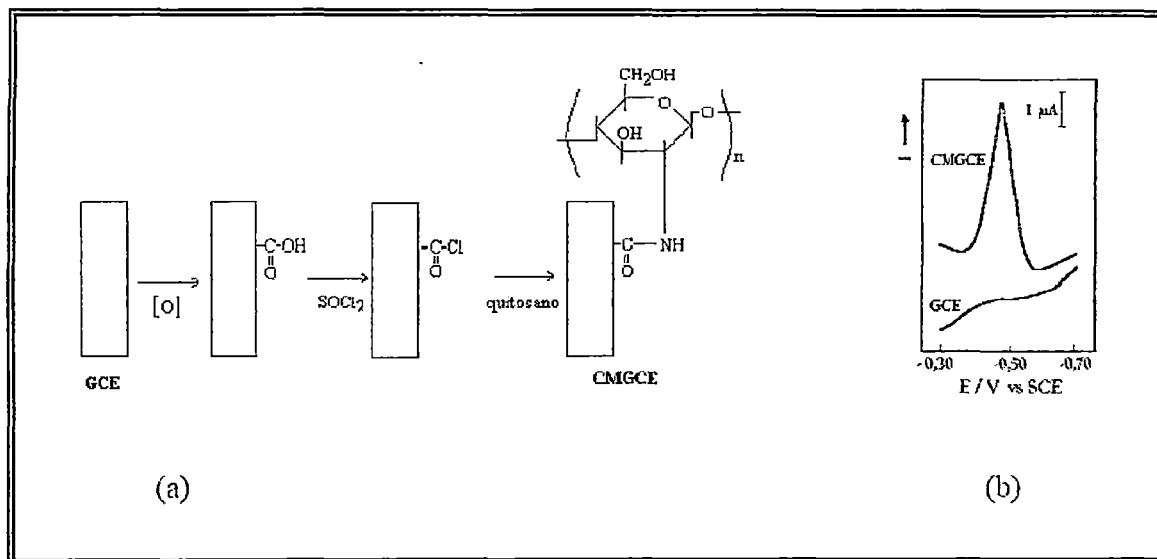


Figura n° 1.14: (a) Esquema para la modificación química del electrodo de carbón vítreo con quitosano y (b) Comparación entre las respuestas electrodo modificado y sin modificar.

Por otro lado, se han reportado algunos trabajos en los cuales se ha logrado modificar químicamente la superficie electródica con quitosano, mediante un adecuado tratamiento previo de ésta. Jinrui y Bin [29] mostraron, por ejemplo, que un electrodo de carbón vítreo (GCE), modificado de acuerdo al tratamiento que se muestra en el esquema de la figura 1.14 (a), puede aumentar de forma notable la respuesta de pH durante los estudios de voltametría despojo anódico diferencial (figura 1.14 (b)).

Finalmente es importante mencionar que en la actualidad se han iniciado algunos estudios para la modificación de pasta de carbono con quitosano, con el fin de aprovechar sus propiedades de agente quelante y su posible selectividad en la determinación de metales. Los ensayos iniciales con mezclas físicas han mostrado que es necesario fijar químicamente el quitosano a las partículas de carbón, debido a que su

alta hidrofilia (en medio ácido) hace difícil retenerlo dentro de la pasta en estas condiciones [30].

1.1.4 Aplicaciones:

Dado el gran número de trabajos que existen sobre este versátil material es conveniente realizar una clasificación por área sobre las aplicaciones que se le han ido dando. A continuación se presentan algunas de ellas, aunque la lista no pretende ser exhaustiva.

1.1.4.1 Química analítica: Aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.

1.1.4.2 Biomedicina: Membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus del SIDA, etc.

1.1.4.3 Agricultura y ganadería: Recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.

1.1.4.4 Cosméticos: Espumas de afeitar, cremas para la piel y el cuerpo.

1.1.4.5 Dietéticos: Adelgazantes (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero como atrapador de grasas en el estomago, véase figura 1.15).

1.1.4.6 Industria: Del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente preservante).



Figura n° 1.15: Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado.

1.1.4.7 Tratamiento de agua: Agente floculante, agente coagulante, tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua [31], agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc.

Como resumen, en la figura 1.16 se muestra las distintas aplicaciones del quitosano.

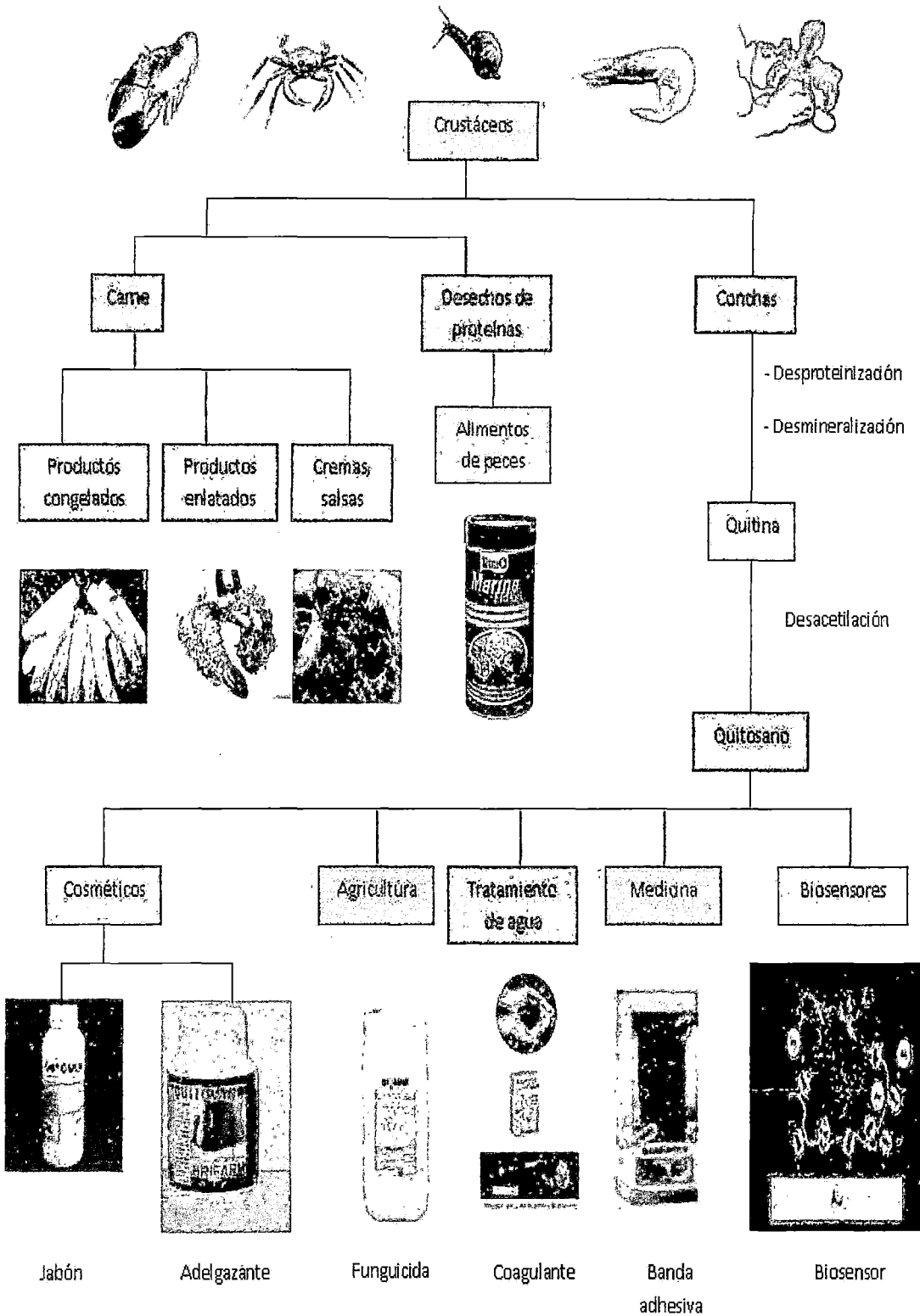


Figura nº 1.16: Esquema general para el aprovechamiento de crustáceos en el desarrollo de aplicaciones de sus subproductos quitina y quitosano.

1.2 Cromo

1.2.1 Química del Cromo:

El cromo cuyo símbolo químico es Cr, fue descubierto en 1798 por Vauquelin, deriva su nombre del griego chroma que quiere decir color, ya que sus compuestos son generalmente coloreados. Es un metal de transición y un excelente metal de coordinación, gran parte de su uso comercial se debe a sus propiedades de resistencia a la corrosión [32].

El cromo presenta como los metales de transición, diversos estados de oxidación, en el máximo estado de oxidación +6 es altamente oxidante, esta es la forma más tóxica por su mayor facilidad para atravesar membranas biológicas. Cromatos y dicromatos son los compuestos hexavalentes más comunes.

Uno de los compuestos hexavalentes más importante es el ácido crómico, que es un ácido insoluble en el agua, es un agente fuertemente oxidante y corrosivo para los tejidos, debe manipularse y guardarse lejos de los materiales orgánicos y los agentes reductores, ya que en contacto con ellos puede entrar en ignición. Su fórmula química es CrO_3 (anhídrido) en solución es H_2CrO_4 [33].

El cromo trivalente posee una gran variedad de compuestos aniónicos y catiónicos y es bastante resistente a la oxidación en medio ácido.

Los compuestos trivalentes no sólo no son tóxicos, sino que, son necesarios en la dieta de los mamíferos. El Cr^{3+} se encuentra comúnmente en la naturaleza en el compuesto ferroso FeOCr_2O_3 , llamado cromita [34].

Los estados de oxidación +6 y +3 son fácilmente interconvertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aerobias o anaerobias y de la temperatura. Un medio alcalino y condiciones aerobias son condiciones propicias para la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} . Esta oxidación es más intensa a temperaturas altas [35].

El estado de oxidación +2 o cromoso, es un reductor bastante fuerte en un rango amplio de pH y capaz de liberar hidrógeno del agua en presencia de catalizadores de platino.

La especie cromosa no tiene mayor importancia en la química ambiental ya que, es inestable en presencia del aire oxidándose a Cr^{3+} .

El cromo metálico (estado de oxidación cero), no es común en la naturaleza; se encuentra en aleaciones con hierro y níquel en meteoritos y nódulos metálicos de origen tectónico. El cromo puro se obtiene por reducción de cromo +3 con aluminio (procedimiento aluminotécnico), mediante electrólisis o a través del yoduro crómico [36].

Para complementar esta descripción se presenta a continuación una tabla con las principales características químicas del cromo.

Tabla n° 1.1: Características químicas del cromo.

Símbolo químico	Cr
Peso atómico	51.996
Valencias	2, 3, 6
Grupo	VIB
Isótopos	4 estables
Número atómico	24
Punto de fusión	1878 °C

1.2.2 Generación del contaminante:

En el proceso de utilización de los metales, éstos son extraídos de las profundidades de la tierra y se refinan para convertirlos en bienes de consumo que después son desechados o incorporados al medio ambiente, independizándose así su movimiento a

través de él, por medio de los seres vivos y las corrientes de agua, formando un ciclo. En el caso del cromo, el ciclo se presenta en la figura 1.17.

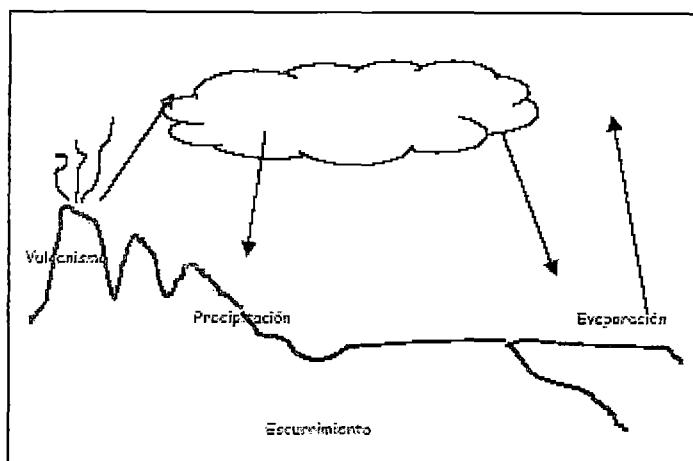


Figura n° 1.17: Fuentes naturales de cromo

En la industria el cromo tiene gran aplicación en sus diversos estados de oxidación, es por esto que, la actividad industrial está catalogada como uno de los principales generadores de residuos de cromo.

Las cantidades de cromo que se han hallado en la hidrosfera, atmósfera y biosfera, pueden atribuirse principalmente a emisiones industriales. Las emisiones naturales hacia la atmósfera se estiman en unas 58000 toneladas anuales, en tanto que, las de origen industrial y derivadas de actividades humanas en general, se aproximan a las 100000 toneladas por día [36].

Las curtiembres son reconocidas como una de las industrias más contaminantes debido a que utilizan sales de cromo en el proceso de curtición del cuero, ya que, éstas proporcionan mejores características al cuero, más resistencia, mayor durabilidad y, además, evita la putrefacción de éste con el agua [37].

En la industria textil son utilizados colorantes en los procesos de teñido y acabado de las telas, algunos de ellos, con altos contenidos de cromo.

También se genera cromo en los procesos de fotograbado, acompañados generalmente por cadmio, mercurio y plomo.

El cromo se utiliza como catalizador en la síntesis de amoníaco y para la preservación de la madera.

El Cr^{6+} se emplea para cromar objetos y confeccionar muchas aleaciones sobretodo con el hierro y el acero a los cuales comunica su inoxidableidad y dureza.

El óxido de cromo (Cr_2O_3) se usa principalmente como colorante de cerámicas cuando se requiere un color verde resistente al calor [33].

Los residuos de las industrias del acabado de metales contienen usualmente ácidos, iones metálicos, cianuros y cromatos, proveniente de los procesos de bruñido del acero, del cobre y de los procesos galvanoplásticos, éstos últimos son los que producen los desechos más tóxicos.

El uso del dicromato en medio ácido como oxidante en el tratamiento de metales, así como en procesos electrolíticos está ampliamente extendido.

El cromado es un proceso en el cual se emplea cromo hexavalente y se controla el pH a fin de depositar una película protectora sobre las superficies metálicas, este proceso trabaja bien en una variedad de metales y aleaciones. La película de cromado no se disuelve en agua, es decir, forma una barrera mecánica contra la corrosión, este proceso descarga altos niveles de cromo +6 y ácidos hacia el flujo de desechos [38].

1.2.3 Efectos del cromo en la salud humana:

Toda actividad industrial o agropecuaria elabora productos destinados al consumo, generando residuos capaces de contaminar tanto el microambiente laboral como en el macroambiente en el que todos respiramos, compartimos y trabajamos.

Nuestro organismo está constituido por numerosos sensores extremadamente sensibles al impacto que producen elementos extraños y ciertas sustancias, que ingresan por distintas vías (boca, pulmones, piel) y que se distribuyen atacando los distintos órganos.

La forma más común que tienen estos agentes extraños de ingresar al cuerpo humano es a través de las vías respiratorias, ya que podemos respirar gases, vapores, material particulado entre otros, que agreden distintos órganos de nuestro cuerpo. En el cuadro siguiente se muestran algunos ejemplos [32].

Tabla n° 1.2: Ejemplos de tóxicos que dañan las vías respiratorias:

Fosgeno	Falla circulatoria y muerte
Destilados del petróleo	Depresión del sistema nervioso
Cadmio	Daña el riñón
Manganeso	Enfermedad de parkinson
Mercurio metálico	Temblor, trastornos psíquicos y renales
Niquel carbonilo	Cáncer
Cromo	Problemas dermatológicos, daño hepático y renal, cancerígeno
Zinc	Fiebre
Insecticidas organofosforados	Falla cardiorrespiratoria, parálisis y muerte

Anualmente grandes cantidades de cromo se utilizan en la producción de acero inoxidable, metales cromados, en la industria del cuero para el curtido de pieles.

Los riesgos industriales del cromo derivan de la inhalación y contacto cutáneo-mucoso con polvos, vapores y nieblas que se desprenden en la fabricación de compuestos de cromo, baños galvanoplásticos y en especial en el proceso de curtido del cuero, proceso que genera miles de toneladas de desechos potencialmente tóxicos, debido a su alto contenido de cromo, debido a su insolubilidad, el cromo metálico no es tóxico en el agua. Los diversos compuestos de cromo hexavalente representan la mayor amenaza, especialmente debido a sus efectos genéticos. El hecho comprobado de que atraviesa la placenta significa un alto riesgo para los embriones y los fetos. El efecto cancerígeno de los compuestos de cromo VI no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales, sino que también ha sido confirmado por los resultados de los estudios epidemiológicos realizados con grupos humanos expuestos a esta sustancia en su lugar

de trabajo. Se considera que el período de latencia correspondiente oscila entre 10 y 27 años.

Las intoxicaciones agudas con los compuestos del cromo VI se manifiestan por ejemplo, como lesiones renales. Las intoxicaciones crónicas pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal, así como acumulaciones en el hígado, en el riñón, en la glándula tiroidea y en la médula ósea. El índice de eliminación es lento [36].

La EPA dice “normalmente el cromo se deposita en piel, pulmones, músculos y grasas pero en cantidades superiores o por largo tiempo, se acumula en el hígado, bazo, espina dorsal, cabello, uñas y placenta. Es decir, la presencia de cromo puede producir cáncer por infección en la sangre” [35].

El cromo posee gran afinidad por las proteínas orgánicas, a las que se fija con extremada estabilidad, se fija también en los eritrocitos. El cromo hexavalente es un desnaturizador de proteínas y precipitante de los ácidos nucleicos.

Los dos mecanismos de acción patógena más importantes, desde el punto de vista industrial, son su causticidad y su poder sensibilizante cutáneo.

La acción causticante de los compuestos de cromo se manifiesta con la producción de úlceras por contacto cutáneo y de las mucosas.

La inhalación de polvos, nieblas y humos del cromo o sus compuestos puede provocar fenómenos irritantes del aparato respiratorio con irritación faríngea y broncoespasmo.

Desde hace años, es incuestionable la acción cancerígena del cromo y sus compuestos. Se ha llegado a la conclusión de que la acción cancerígena, la ejercen primordialmente los compuestos de cromo y de ellos, los cromatos y dicromatos alcalinos con mayor acción. Se han confirmado como cancerígenos pulmonares el cromato de calcio y de estroncio y como muy sospechoso, también para el pulmón, el cromato de plomo y el ácido crómico. El cromato de cinc sería un potencial cancerígeno gástrico [39].

1.2.4 Efectos del cromo en el medio ambiente:

Los vestigios metálicos circulan de modo natural en y a través de la litosfera, la atmósfera y la hidrósfera. También existen niveles elevados de estos vestigios metálicos naturales debido a la descomposición de un sustrato geológico o a las emisiones volcánicas, así como por emisiones industriales. La toxicidad debida a la presencia de estos metales se produce cuando el receptor queda expuesto a la influencia del metal durante el período y en una concentración suficiente para provocar la respuesta adversa.

En los organismos acuáticos son tres los procesos por medio de los cuales se produce la ingestión: a través del agua por las vías respiratorias, la adsorción del agua a las superficies corporales y los alimentos, partículas o aguas ingeridos a través del sistema digestivo.

Tras la ingestión los organismos pueden absorber, transformar, expulsar o almacenar (bioacumular) los metales.

Los mecanismos de toxicidad debida a los metales se dividen en tres categorías generales: la obstrucción de grupos funcionales esenciales de biomoléculas (como las proteínas y las enzimas), el desplazamiento del ión metálico esencial a las moléculas y la modificación de la configuración activa de las biomoléculas.

Estos mecanismos pueden ocasionar la muerte si se dan a niveles altos de exposición o provocar efectos no letales como problemas en el crecimiento y problemas reproductivos.

La concentración de vestigios metálicos en las plantas se halla directamente relacionada con su fitotoxicidad potencial (inhibición de la fotosíntesis) y/o las reducciones de productividad vegetal en las comunidades.

La presencia de compuestos orgánicos ligeros móviles en los lodos, podría ocasionar potenciales daños foliales, tales como, la clorosis (la pérdida o daños en la clorofila),

mientras que otros compuestos más pesados y de menor movilidad podrían acumularse en los tejidos vegetales y trasladarse a través de la cadena alimentaria [34].

Efectos característicos

Plantas:

En las plantas se conocen entre otras, lesiones en el sistema radicular, originadas principalmente por el cromo VI. No sólo las distintas especies sino también las distintas partes internas de las plantas difieren considerablemente en el modo de asimilar el cromo y en el tipo de lesiones que acusan los efectos tóxicos que el cromo ejerce sobre las plantas han sido descritos fundamentalmente, con base en ensayos vasculares. En la avena pudo comprobarse que las raíces no se desarrollaban y que las hojas se mantienen angostas, tomando una coloración pardo-rojiza con aparición de pequeñas manchas.

Agua:

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, pH y dureza del agua y según las especies de organismos que las pueblan. Los compuestos del cromo VI se disuelven con facilidad, pero en condiciones naturales y en presencia de materia orgánica oxidable, se reducen rápidamente a compuestos de cromo III más estables y menos solubles.

Suelo:

La movilidad del cromo en la pedósfera solamente puede evaluarse si se consideran la capacidad de adsorción y reducción de los suelos y los sedimentos. El cromo VI aún en concentraciones relativamente bajas, ya resulta tóxico, siendo el pH del suelo un factor fundamental. El uso de abonos fosfatados incrementa el ingreso de cromo al suelo.

Es común encontrar en la literatura especializada, extensos estudios sobre los efectos contaminantes de los residuos de las curtiembres y los posibles métodos para solucionarlos, sin embargo, en los últimos años se ha generado una controversia en torno a este tema.

En 1987 se publicó en la revista Contaminación Ambiental de Medellín un artículo que aborda esta controversia, basándose en principios termodinámicos.

Luego aparece otro artículo que fue publicado en la revista gerencia ambiental número 30 – dic 1996 por Osvaldo Cado, del cual se presenta a continuación un breve resumen.

Sales de cromo: su relación con el medio ambiente.

Es común que en algunos medios se califique con el adjetivo de peligroso a elementos o sustancias que no siempre revisten ese carácter.

El objetivo de este artículo es analizar la problemática de los residuos generados por el sector curtidor en general y en particular aquellos provenientes de las operaciones de rebajado, desflorado y recorte de cueros curtidos al cromo.

El curtiente utilizado es una sal básica de cromo III (el cromo hexavalente no forma parte de las materias primas del sector) siendo este el único estado en que puede aparecer en los residuos. Estos por su naturaleza, deben ser dispuestos en repositorios, convirtiéndolos de esa manera en residuos completamente inocuos por la alta estabilidad de los mismos y su bajo efecto migratorio.

El cromo puede entrar al cuerpo humano cuando se respire, coma o tome líquido que lo contenga. El cromo VI entra más fácilmente al cuerpo que el cromo III, pero rápidamente pasa al estado trivalente (forma estable) por reducción. Incorporamos cromo a nuestro organismo, la mayor parte de este es eliminada por las heces y prácticamente no entra en la corriente sanguínea; una pequeña cantidad (0,4 - 2,1%) pasa a través del riñón y es eliminado por la orina en pocos días.

El cromo III presente en los alimentos en forma controlada, previo paso por el estómago e intestinos, pasa a la corriente sanguínea, cumpliendo funciones específicas, puesto que es un nutriente esencial que ayuda al cuerpo en la asimilación del azúcar, proteínas y grasas. La dosis diaria necesaria de cromo III va de 0.05mg a 0.20mg. La ausencia de éste, provoca pérdida de peso, retardo en el crecimiento, alteraciones en el sistema nervioso y tendencia a la diabetes.

Los efectos del cromo III y del cromo VI, están perfectamente diferenciados por el U.S. Department of Health & Human Services quienes indican a modo de ejemplo que respirar aire con niveles de cromo VI de 0.002 mg/m³ en forma continuamente expuesta provocarían perforaciones en el tabique nasal con pérdidas de sangre, úlceras o asma; iguales ó mayores niveles de cromo III, no causan trastorno alguno. Lo mismo ocurre con la ingestión de cromo VI, el que provoca trastornos y úlceras estomacales, convulsiones, daños al hígado y riñón o úlceras en la piel si el contacto es externo.

Toda esta fenomenología se produce debido a que el cromo hexavalente en caso de ser asimilado por humanos busca siempre su forma estable (cromo III). Estas reacciones que lo llevan de la forma VI a la forma III generan el consiguiente perjuicio para la salud por cuanto se producen a nivel intracelular degenerando en tumor ulceroso (cáncer).

Deben entonces diferenciarse las determinaciones de cromo III y cromo VI y no tomarlos como una sola unidad, por cuanto es abismal el grado del efecto producido tanto en la salud humana, como en el medio ambiente de uno u otro estado de valencia; siendo esta diferenciación fundamental a la hora de fijar límites de emisión y disposición para los residuos gaseosos, líquidos y sólidos.

Comportamiento del cromo trivalente al estado de hidróxido:

Se toma desde dos puntos a saber:

- a- Posibilidad de solubilización, luego de su disposición.
- b- Posibilidad de oxidación, luego de su disposición.

- **Producto de solubilidad:**

La solubilidad del cromo trivalente al estado hidróxido en un medio neutro es despreciable (3.31×10^{-6} g / L de solución). Este, es menor aún, si el medio fuera débilmente alcalino debido al efecto del ión común.

Paralelamente, en el caso de industrias vinculadas a la industrialización del cuero que vuelcan sus residuos conteniendo Hidróxido de Cromo, sobre terrenos propios dispuestos para tal fin contruidos de manera que se pueda hacer un seguimiento de eventuales fugas de cromo hacia los acuíferos, esta micro-determinación ha resultado siempre nula.

- **Comportamiento del cromo III frente a agentes oxidantes y en especial al efecto del oxígeno del aire.**

Es impracticable, mediante la acción del oxígeno del aire, la oxidación del ión trivalente dispuesto como hidróxido.

El potencial de oxidación (electroquímico) que regula el paso de Cr^{3+} a Cr^{6+} es de los más elevados, esto lleva a la reacción en el sentido del Cr^{6+} al Cr^{3+} (forma estable). La reacción inversa, en condiciones de disposición normales, es imposible. Si agregamos a lo enunciado, la baja solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (prácticamente nula) y su alta capacidad de fijación, podemos inducir que se trata de una sustancia que debidamente dispuesta sobre un terreno natural es inocua, pues no provoca alteraciones de ningún tipo al medio ambiente.

Algunos artículos han insistido en la “probable” reacción entre el cromo trivalente y el hipoclorito de sodio utilizado como desinfectante de un efluente industrial. Paralelamente se ha dicho que si un efluente industrial estuviera contaminado con las sales de cromo trivalente, es posible que éste llegue a los acuíferos superficiales y/o confinados (lugares de provisión de agua para potabilizar); tomada esta agua y sometida al proceso de potabilización, cuando es clorada en la fase final, el cromo trivalente podría pasar a hexavalente.

Sin embargo la reacción de Cr^{3+} a Cr^{6+} es termodinámicamente posible a valores de pH mayores que 4, pero a valores de pH entre 5 y 12 este reacciona con la alcalinidad natural del medio, pasando a hidróxido de cromo el que precipita por su baja solubilidad (2.9×10^{-9}); Por consiguiente, al no haber ión cromo trivalente disuelto no hay reacción posible.

A valores de pH mayores de 12 se forma el ión cromita y nuevamente está en forma soluble. ¿Qué curso receptor o acuífero confinado tiene ese valor de pH?

1.2.5 Límites Ambientales:

El establecimiento de los límites ambientales generales está de acuerdo con las concentraciones que se han verificado en varias partes del mundo y con las cuales no se han detectado efectos en la salud de la población expuesta. A diferencia de los límites ocupacionales, que han sido objeto de frecuentes estudios de diferente naturaleza y de constantes evaluaciones, los límites ambientales generales necesitan de mayores evaluaciones. Con el tiempo, estos límites podrán sufrir modificaciones importantes debido a nuevos hallazgos o cambios en las condiciones en que hoy se presenta el cromo. Los valores límites establecidos según antecedentes bibliográficos [1], para el cromo en el ambiente general son los siguientes:

- Aire urbano: 50 ng/m^3
- Agua de ríos: $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- Agua de océanos: $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- Agua potable: $0,1 \text{ mg/L}$ (EPA)
- Suelo: 125 mg/kg en promedio, aunque puede aumentar hasta 250 mg/kg (no existe un límite preciso)
- Alimentos: la ingesta diaria no debe exceder de $0,03\text{-}0,1 \text{ mg/día}$.

1.3 Biosorción

El fenómeno de biosorción [40] ha demostrado actualmente ser una alternativa para el tratamiento de diferentes efluentes industriales con respecto a otros métodos fisicoquímicos (precipitación, floculación-coagulación, intercambio iónico, separación por membranas, etc.). En el proceso de biosorción se utilizan materiales de origen biológico, tales como: Algas, hongos, caparazón de artrópodos, bacterias, restos de vegetales, etc; los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a biosorbentes. Los iones de los metales pesados se unen a los centros activos de adsorción del material biológico mediante la formación de complejos, quelatos, intercambio iónico, microprecipitación en la parte interna del material, etc.

Por otro lado, es necesario señalar que en la extracción de iones de metales pesados de efluentes industriales también se está utilizando la biomasa viva, pero esta técnica tiene serias limitaciones, por cuanto los iones al acumularse en la pared celular en la parte interna de la célula impiden el normal desarrollo de las plantas y microorganismos que en muchos casos pueden conducir a alteraciones genéticas. Este problema no se presenta en la biomasa muerta ya que esta se puede modificar física y químicamente para mejorar su capacidad de atrapar a los iones de metales pesados que son contaminantes del medio ambiente.

1.4 Biosorción con quitosano

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea [41]. Los estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, curtiembres, pinturas y pigmentos, etc.).

La recuperación de metales de efluentes acuosos puede llevarse a cabo por diferentes métodos [42]. Además de los tratamientos mecánicos de las aguas residuales (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos

químicos para la eliminación de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, el intercambio iónico, la separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o la baja eficiencia del proceso en el caso de las membranas. De aquí surge la necesidad de buscar procesos alternativos más económicos basados, por ejemplo, en la utilización de polímeros naturales o sintéticos. La adsorción en carbón activo ha sido ampliamente estudiada. Se han considerado también otros adsorbentes con el fin de encontrar materiales más eficientes y menos costosos. Así, se está estudiando la bioadsorción en organismos vivos (bacterias, hongos, algas) o por compuestos extraídos de estos organismos [43]. Estos materiales son abundantes y biodegradables. Entre estos últimos se encuentra el quitosano (figura 1.5).

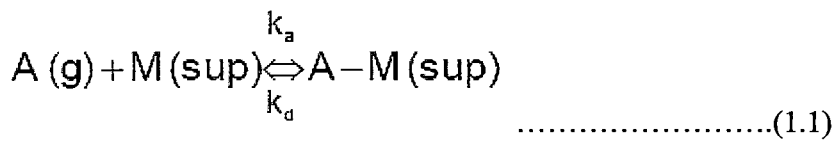
El quitosano, poli $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina (Figura 1.4), que es un polímero natural extraído de los caparazones de crustáceos, tales como cangrejos, insectos y camarones. La capacidad del quitosano para formar complejos con distintos iones metálicos presenta un gran interés para los investigadores [44]. La comparación entre los diferentes estudios realizados es complicada debido a la gran variabilidad de condiciones experimentales empleadas. Este polímero se caracteriza por poseer un elevado número de grupos aminos libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros [45].

Modificaciones físicas y químicas se han desarrollado para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente del quitosano. Por ejemplo la cuaternización del grupo amino y el entrecruzamiento con glutaraldehído para mejorar su resistencia y estabilidad en medios ácidos.

1.5 Isoterma de Langmuir

En 1918 I. Langmuir dedujo una isoterma empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
- su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí). El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



k_a : Constante de velocidad para la adsorción

k_d : Constante de velocidad para la desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento. Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}(N)} \dots\dots\dots(1.2)$$

Donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie. En un instante t se cumple:

-Número de posiciones de adsorción ocupadas = θN

-Número de posiciones de adsorción libres = $N - \theta N = N(1 - \theta)$

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa (o líquida) y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$v_a = k_a P(1 - \theta)N \dots\dots\dots(1.3)$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$v_d = k_d N \theta \quad \dots\dots\dots(1.4)$$

Las dos velocidades se igualan al llegar al equilibrio, de donde se obtiene:

$$k_a P N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad \dots\dots\dots(1.5)$$

$$k_a P - k_a P \theta = k_d \theta \quad \dots\dots\dots(1.6)$$

Si despejamos la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad \dots\dots\dots(1.7)$$

Definiendo la constante de equilibrio como $K = k_a/k_d$ se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \dots\dots\dots(1.8)$$

Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N \theta}{N(1 - \theta)P} \quad \dots\dots\dots(1.9)$$

Que, reordenando, conduce a la expresión anterior.

Experimentalmente, el grado de recubrimiento puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión P y el volumen adsorbido cuando la monocapa está sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} \dots\dots\dots(1.10)$$

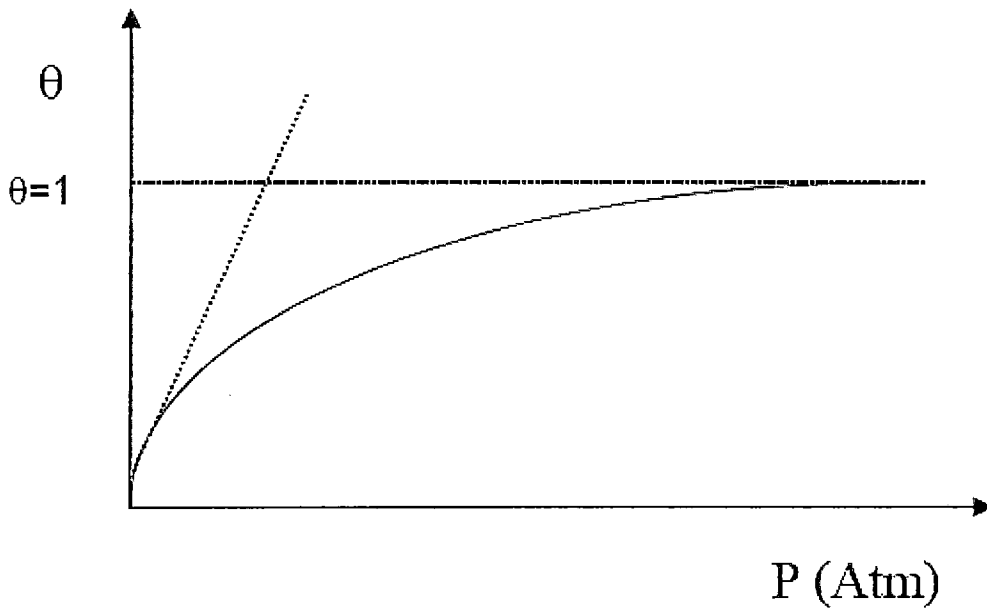


Figura nº 1.18: Isotherma de adsorción de Langmuir

En función de la presión se obtiene:

$$\begin{array}{lcl}
 - P=0 & \longrightarrow & \theta = 0 \\
 - P \downarrow & \longrightarrow & \theta \approx KP \\
 - P \uparrow & \longrightarrow & \theta \rightarrow 1
 \end{array}
 \dots\dots\dots(1.11)$$

La isoterma de Langmuir puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental se ajusta a esta expresión:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{KP}{1 + KP} \dots\dots\dots(1.12)$$

Dando la vuelta a la ecuación y multiplicando por $1/V_{mon}$ se obtiene:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}P} + \frac{1}{V_{mon}} \dots\dots\dots(1.13)$$

Es decir, al representar $1/V$ frente a $1/P$ la ordenada en el origen nos da $1/V_{mon}$ y la pendiente $1/(KV_{mon})$ tal como se muestra en la siguiente figura.

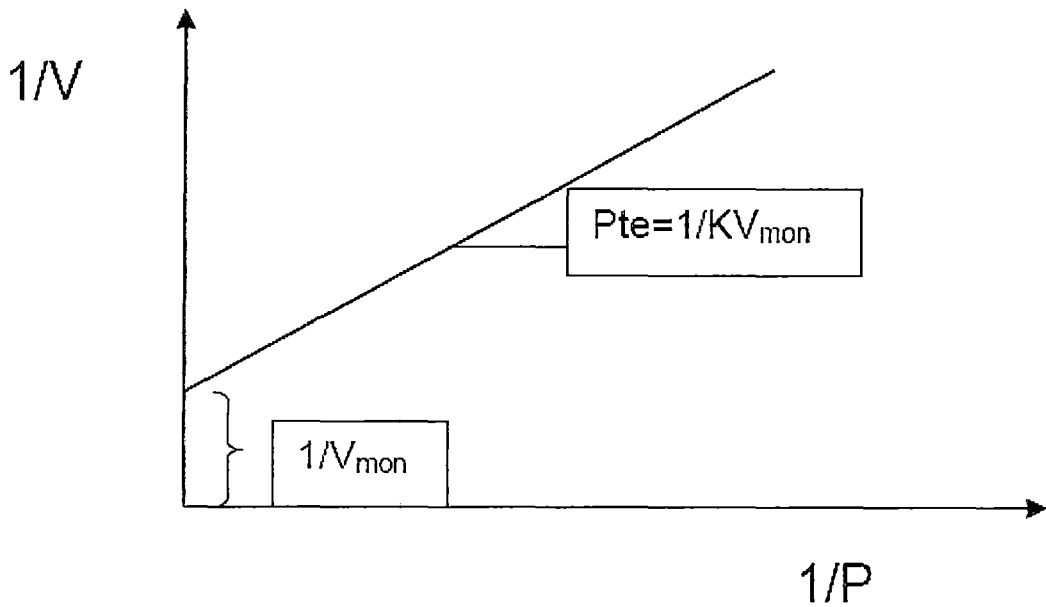


Figura nº 1.19: Linealización de la isoterma de Langmuir

1.6 Isotherma de Freundlich

Una de las isothermas empíricas más utilizadas es la propuesta por Freundlich a finales del siglo XIX:

$$\theta = kP^{1/n} \dots\dots\dots(1.14)$$

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. Los parámetros de ajuste k y n (normalmente entre 1 y 10) son constantes. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica $\ln\theta = \ln k + (1/n)\ln P$. La representación de $\ln\theta$ frente a $\ln P$ permite obtener n de la pendiente y k de la ordenada en el origen.

Esta isoterma no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias. Se utiliza para describir la adsorción de solutos sobre sólidos.

1.7 Cinética de biosorción con quitosano

Es importante repasar los fundamentos más importantes de la Cinética química para entender la cinética de biosorción con quitosano, veamos:

1.7.1 Cinética Química [46]:

Por medio de la termodinámica es posible predecir la ocurrencia de reacciones, pero no se habla de un aspecto que es de suma importancia y que tiene relación con el tiempo en el cual se llevan a cabo estos procesos. La cinética química da cuenta de este aspecto y por tanto define la velocidad con que se lleva a cabo una reacción.

La velocidad de una reacción (o sea la cantidad de aparición o de desaparición de una sustancia en el tiempo), varía según la reacción. En algunos casos, una reacción puede durar algunos segundos, mientras que en otros casos puede durar siglos. Por tanto comprender la teoría y los factores que son relevantes en un proceso de este tipo es de suma importancia.

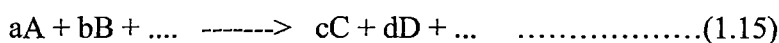
Un punto que se debe visualizar es que la cinética también es aplicable a cambios físicos y/o alotrópicos de la materia. En este sentido y haciendo referencia al párrafo anterior se puede dar como ejemplo el caso del carbono. Dos posibles estructuras alotrópicas del carbono (hay otras), son el carbono grafito y el diamante. Sin embargo en condiciones normales, la termodinámica predice que solo debe existir el carbono grafito. La pregunta que es interesante es por qué motivo existe la joya del diamante, la cual tiene sentido a altas presiones según la termodinámica pero no a bajas. La respuesta se encuentra en la velocidad de transformación de diamante a grafito. Esta transformación es tan lenta en condiciones normales que puede demorar miles de años y si bien la termodinámica predice que el sistema debe evolucionar a la formación de grafito en estas condiciones, esto en la práctica no es apreciable.

1.7.2 Factores que determinan la velocidad de reacción:

La velocidad de una reacción depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de una serie de otros factores. Entre ellos destacan, su forma física, del nivel de mezcla de los reactivos, del tamaño y concentración de los reactivos, de la temperatura, de la presión, de sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y de algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible, UV, RX, neutrones u otras.

1.7.3 Definiciones:

Sea la siguiente reacción química irreversible:



Donde A y B son los Reactivos y C y D son los productos de la reacción, y 'a', 'b', 'c', 'd' son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Se define la velocidad de la reacción, asumiendo que esta se lleva a cabo en un paso (o sea que no existen reacciones intermediarias entre reactivos y productos), del siguiente modo:

$$V = k[A]^a[B]^b \dots \dots \dots (1.16)$$

Donde A y B son concentraciones de las especies reactivas. Se habla concentraciones ya que se asume fase acuosa. En caso de gases se habla en términos de presión. 'k' es una constante de proporcionalidad y se designa como constante de velocidad de la reacción en cuestión.

El término de velocidad 'V' se puede entender pensando en 2 posibles situaciones: Como velocidad de desaparición de reactivos o bien como velocidad de aparición de productos. Ya que ambas velocidades en magnitud son proporcionales ya que los

productos son una consecuencia de la desaparición de reactivos, se puede establecer la siguiente expresión general que resume ambas posibilidades:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \dots\dots\dots(1.17)$$

Se define además el orden global de la reacción como la suma de 'a' y 'b', etc. y los ordenes parciales como el término correspondiente a 'a' o a 'b' o etc. Así:

Orden global = a + b +...

Orden parcial respecto a A = a

Orden parcial respecto a B = b

Si el orden global es igual a 1 se dice que la reacción es de primer orden. Si es de orden 2 se dice que es de segundo orden, etc. Pueden existir órdenes fraccionarios.

1.7.4 Mecanismos de Reacción:

Los mecanismos de reacción permiten modelar en forma coherente y dar una explicación del modo en que interactúan las moléculas para formar los productos, de manera que las velocidades experimentales se ajusten a una predicción teórica. Para elaborar un mecanismo de reacción es necesario identificar las sustancias intermediarias del proceso o bien posibles radicales que se formen. Esta tarea es compleja. Elaborar un mecanismo de reacción que satisfaga las condiciones anteriores y que además prediga un posible valor de la energía de activación del sistema es muy complicado y puede incluso no tener una solución de corto plazo.

Es importante evaluar el mecanismo de reacción de la cinética química que sigue el proceso de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente, para ello seguiremos un modelo de mecanismo de pseudo-primer-orden [47] y pseudo-segundo-orden [48].

1.7.4.1 Mecanismo de pseudo-primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \dots\dots\dots(1.18)$$

Donde:

k_1 : Constante de velocidad de primer orden (min^{-1})

q_t : Cantidad adsorbida (mg/g) en el instante t (min)

q_e : Cantidad adsorbida de adsorbato en el equilibrio (mg/g)

la gráfica $\log(q_e - q_t)$ en función de t permite calcular los valores de k_1 y q_e .

1.7.4.2 Mecanismo de pseudo-segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots\dots\dots(1.19)$$

Donde:

k_2 : Constante de velocidad de segundo orden ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q : Cantidad adsorbida (mg/g) en el instante t (min)

q_e : Cantidad adsorbida de adsorbato en el equilibrio (mg/g)

La ordenada y la pendiente de la gráfica (t/q) en función de t permite calcular k_2 y q_e respectivamente.

1.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El **Microscopio electrónico de barrido** o **SEM** (*Scanning Electron Microscope*) [49], es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

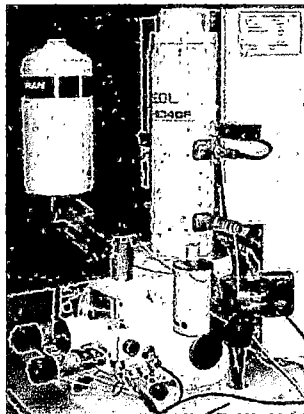


Figura nº 1.20: Microscópio electrónico de barrido



Figura nº 1.21: Cabeza de hormiga vista con un SEM

1.9 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico [50] se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la Figura 1.22 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

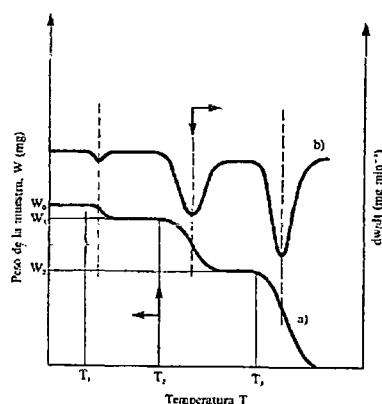


Figura nº 1.22: Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo). Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

1.9.1 Aplicaciones

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

Quizás, entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentre el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los

modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación. La Figura 1.23 muestra los modelos de descomposición de cinco polímeros obtenidos por termogravimetría.

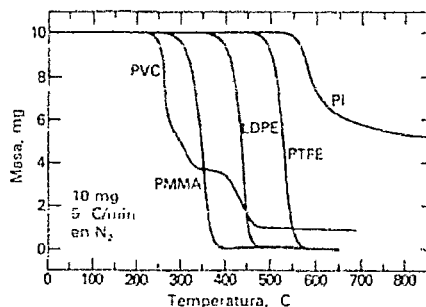


Figura nº 1.23: Termogramas correspondientes a la descomposición de cinco polímeros. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

La Figura 1.24 muestra el termograma que se ha obtenido al aumentar la temperatura del oxalato cálcico monohidratado puro ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a una velocidad de 5 °C/min . Las regiones horizontales perfectamente definidas corresponden a los intervalos de temperatura en los que los compuestos de calcio son estables. Esta figura ilustra una de las aplicaciones más importantes de la termogravimetría que es el establecimiento de las condiciones térmicas necesarias para obtener la forma pura adecuada para la determinación gravimétrica de una especie.

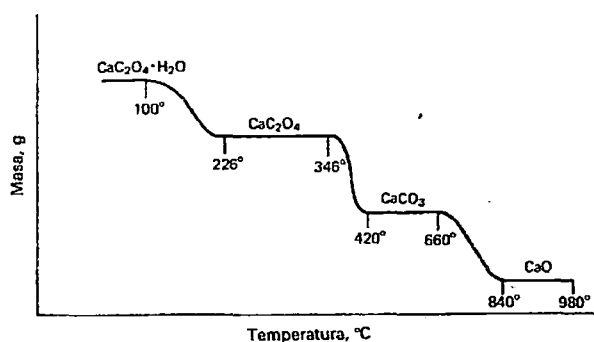


Figura nº 1.24: Termograma del oxalato cálcico monohidratado. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

CAPITULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y equipos

2.1.1 Reactivos:

- Quitosano comercial en polvo (Marca ALDRICH) (GD - 81.3%)
- Cloruro de trimetil amonio glicidil (Marca SACHEM) (95 %) (p.a)
- Acetona, J.T. BAKER (p.a)
- Etanol, MALLINCKRODT (p.a)
- Glutaraldehído, FERMONT (50%, p.a)
- Cromato de potasio, FERMONT (p.a)
- Ácido sulfúrico, FERMONT (p.a)
- Ácido acético, FERMONT (p.a)
- Amoníaco en solución al 25 %, MERCK (p.a)
- Metanol anhidro, MALLINCKRODT (p.a)
- Hidróxido de sodio, FERMONT (p.a)
- Ácido clorhídrico, FERMONT (p.a)
- Nitrato de plata, FERMONT (p.a)
- Acetato de sodio, FERMONT (p.a)
- Tampones para la calibración del pH-metro (pH: 4.01 (rojo), 7 (amarillo) y 10.01 (azul)), FERMONT.

2.1.2 Equipos:

- Espectrómetro de Absorción Atómica (Perkin Elmer, AAnalyst 200)
- Potenciómetro (ORION, MODELO 420A)
- Conductímetro (ORION, MODELO 142)
- Balanza analítica electrónica (DENVER INSTRUMENT MAX: 210 g ± 0.0001 g)
- Electrodo de vidrio combinado para medidas de pH
- Viscosímetro de Ostwald
- Picnómetro
- Microscopio electrónico de barrido Marca: FEI Modelo: Quanta 200

- Analizador Termogravimétrico PerkinElmer TGA 4000 PDF

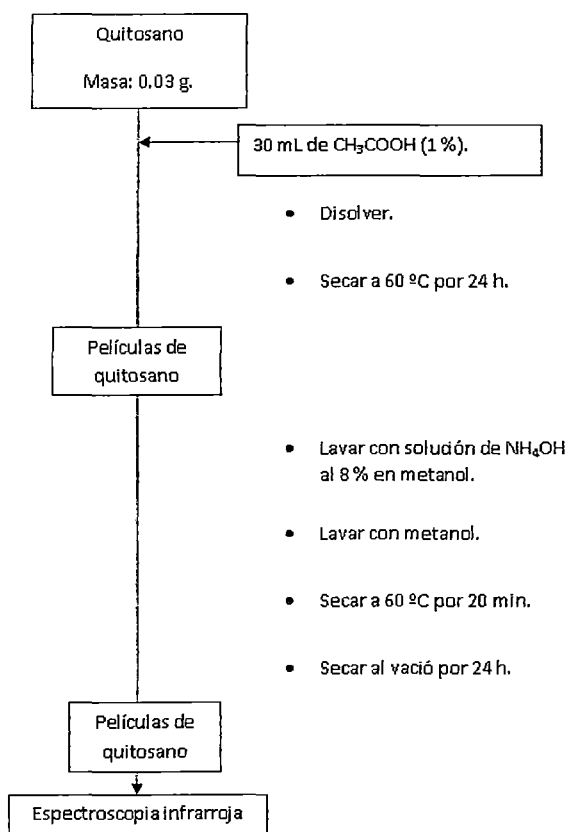
2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Caracterización del quitosano:

2.2.1.1 Espectros infrarrojos de las películas de quitosano:

Para preparar las películas al 0.1 %, el quitosano se disolvió en una solución de ácido acético al 1 %. Se secó a 60 °C por 24 h, se lavó de 3 - 4 veces con una solución de amoníaco al 8 % en metanol y finalmente se lavó con metanol. Estas películas se secaron a 60 °C por 20 minutos y luego se almacenó en un desecador por 24 horas más, luego se hizo las medidas por espectroscopia infrarroja.

Diagrama de flujo:

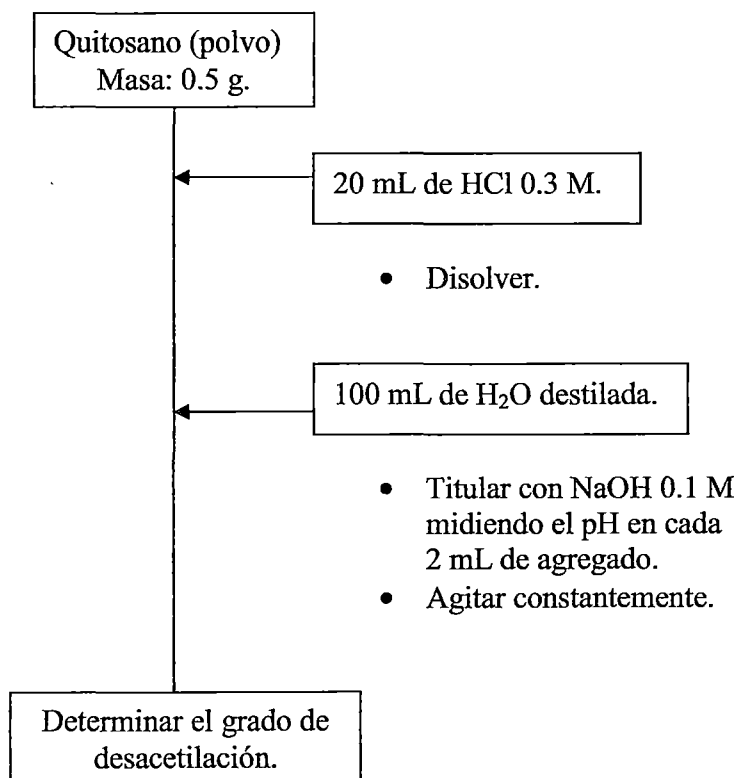


2.2.1.2 Determinación del grado de desacetilación por valoración potenciométrica:

Para determinar el grado de desacetilación (GD) se añadió 0.5 g de quitosano y 100 mL de agua destilada a 20 mL de HCl 0.3 M. Seguidamente se tituló con una solución de NaOH 0.1 M en constante agitación, midiendo el pH con un electrodo de vidrio cada 2 mL de titulante agregado.

El experimento se realizó por duplicado, reportando como resultado el promedio de los resultados [51].

Diagrama de flujo:



2.2.1.3 Determinación de la masa molecular promedio viscosimétrica (M_v) del quitosano:

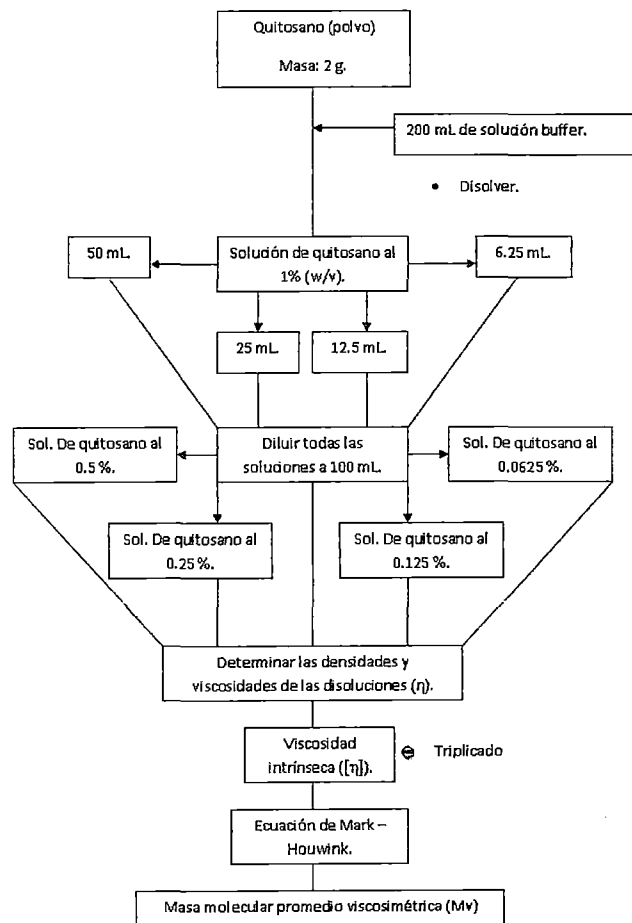
Se preparó una solución de CH₃COONa 0.1 M en CH₃COOH 0.2 M, que se utilizó como disolvente (buffer), para preparar las diferentes concentraciones de quitosano: 1 %, 0.5 %, 0.25 %, 0.125 % y 0.0625 % (w/v).

Se midió la densidad y la viscosidad de las disoluciones de quitosano. Estas mediciones se realizaron en un baño a temperatura constante T = 30 °C, por triplicado, estas medidas de viscosidad y densidad también se realizaron para el buffer y agua destilada.

Se determinó la viscosidad intrínseca [η] mediante la ecuación de Huggins [51].

Seguidamente, con el dato del grado de desacetilación se determinó la masa molecular promedio viscosimétrica, a partir de las ecuaciones de Mark – Houwink para el quitosano.

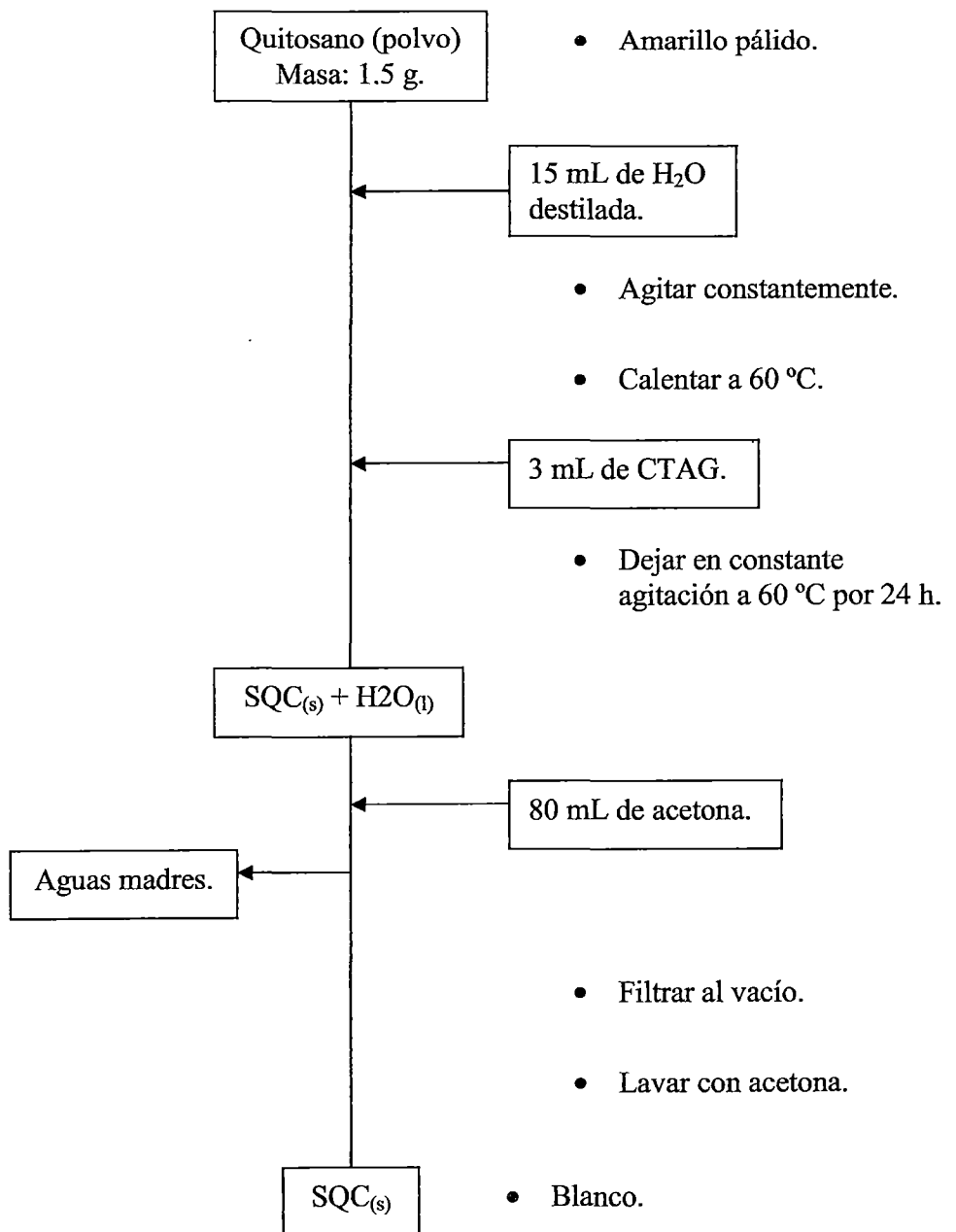
Diagrama de flujo:



2.2.2 Preparación de la Sal de Quitosano Cuaternizado (SQC)

La Sal de Quitosano Cuaternizado (SQC) fue preparado por dispersión de 1.5 g de quitosano en 15 mL de agua destilada. A esta mezcla se agregó 3 mL de cloruro de trimetil amonio glicidil (CTAG), bajo agitación, a 60 °C por 24 h. el producto de la reacción fue precipitado en 80 mL de acetona, seguidamente filtrado y secado a 60 °C.

Diagrama de flujo:

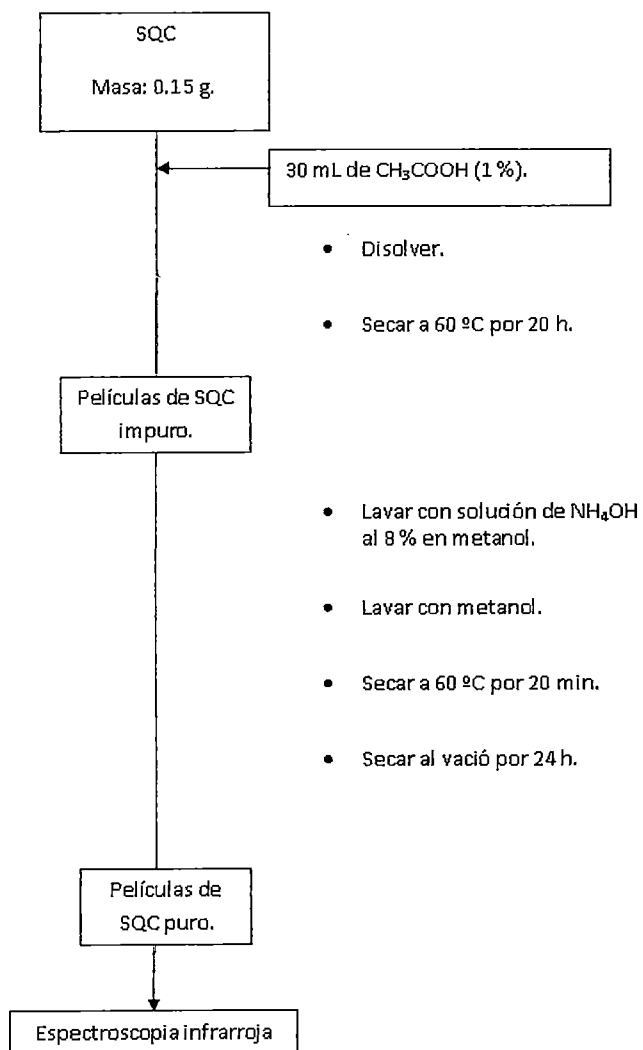


2.2.3 Caracterización de la sal de quitosano cuaternizado

2.2.3.1 Espectros infrarrojos de las películas de quitosano cuaternizado:

Se preparó una solución de quitosano al 0.5 % (w/v) en CH_3COOH al 1 %. Esta mezcla se secó a 60 °C por 20 h, luego se lavó de 3 a 4 veces con una solución de NH_4OH al 8 % en metanol y se enjuago con metanol. Finalmente se secó a 60 °C por 20 minutos y se puso al desecador de vacío por 24 horas más hasta las medidas por espectroscopia infrarroja.

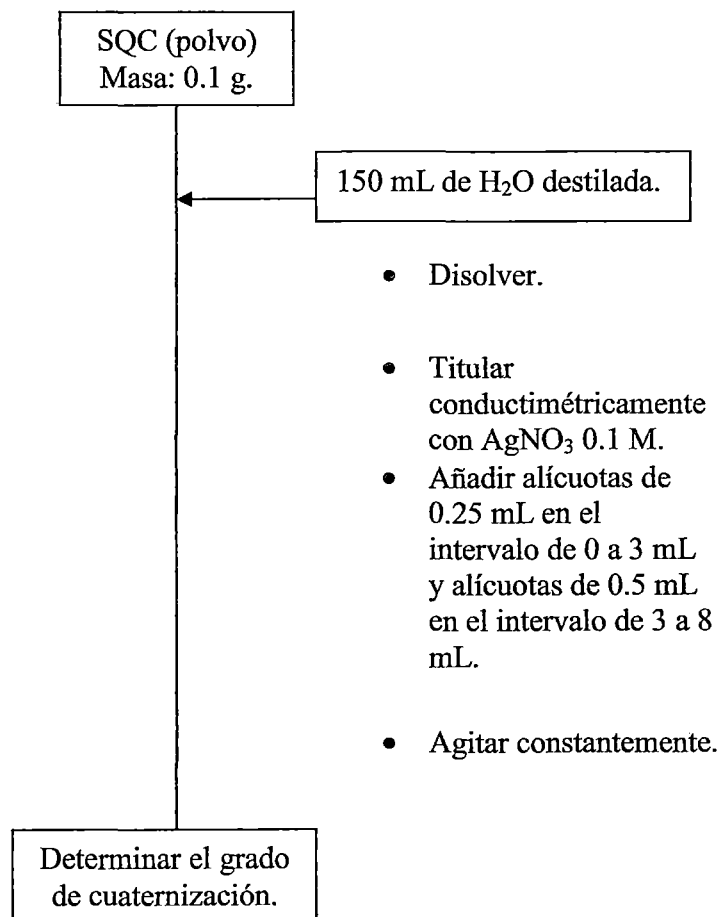
Diagrama de flujo:



2.2.3.2 Determinación del grado de cuaternización de la Sal de Quitosano Cuaternizado:

Se disolvió 0.1 g de SQC en 150 mL de agua destilada. Luego se tituló con una solución de AgNO_3 0.1 M por el método conductimétrico [52]. En esta valoración se agregó alícuotas de 0.25 mL en el intervalo de 0 a 3 mL y alícuotas de 0.5 mL en el intervalo de 3 a 8 mL en constante agitación de la solución. Se anotó en cada adición la conductividad respectiva. El experimento se hizo por duplicado y se reportó el promedio de los resultados.

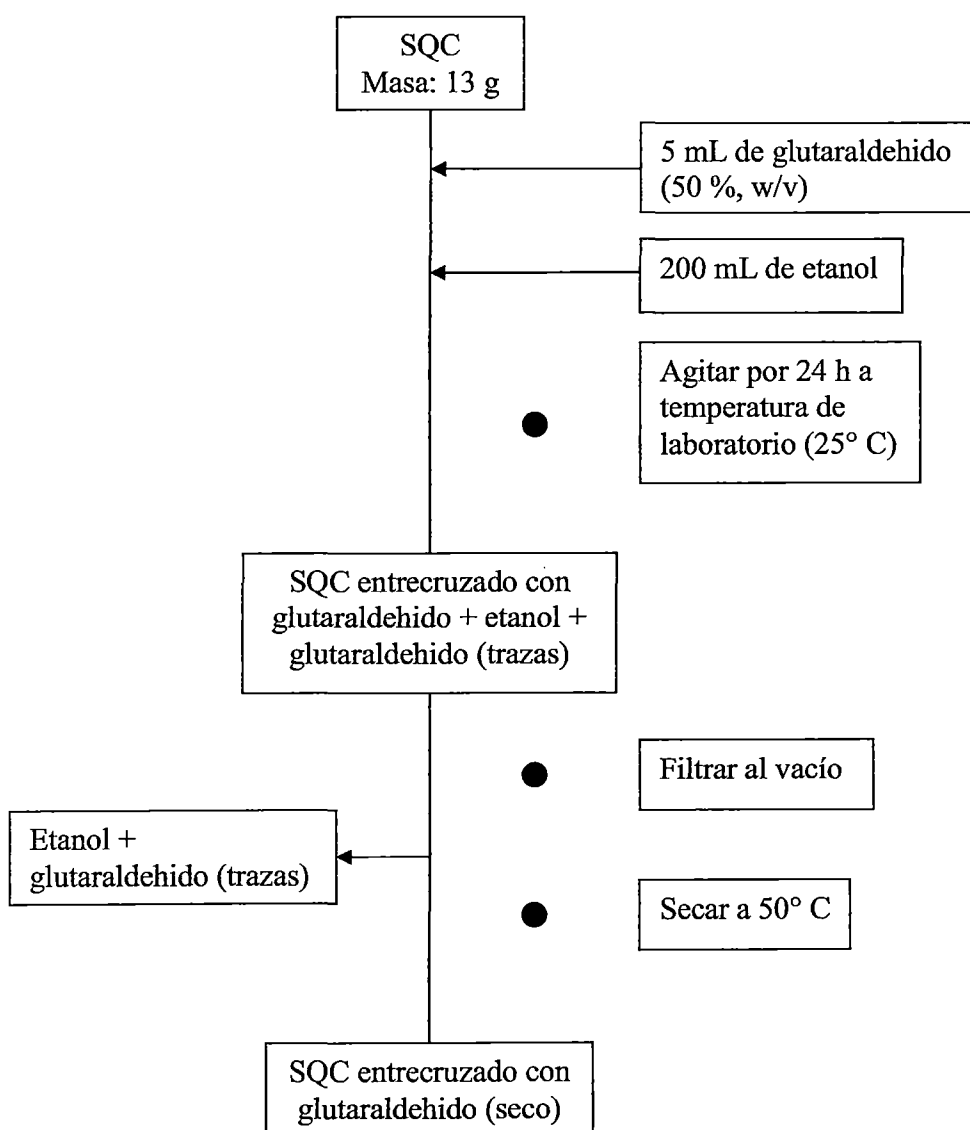
Diagrama de flujo:



2.2.4 Entrecruzamiento de la sal de quitosano cuaternizado (SQC) con glutaraldehído al 50 % (w/v):

Se añadió 13 g de la sal de quitosano cuaternizado (SQC) a una solución de 200 mL de etanol y 5 mL de glutaraldehído (50 %, w/v). Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura de laboratorio (25° C). El material obtenido se filtro y secó a una temperatura de 50° C.

Diagrama de flujo:



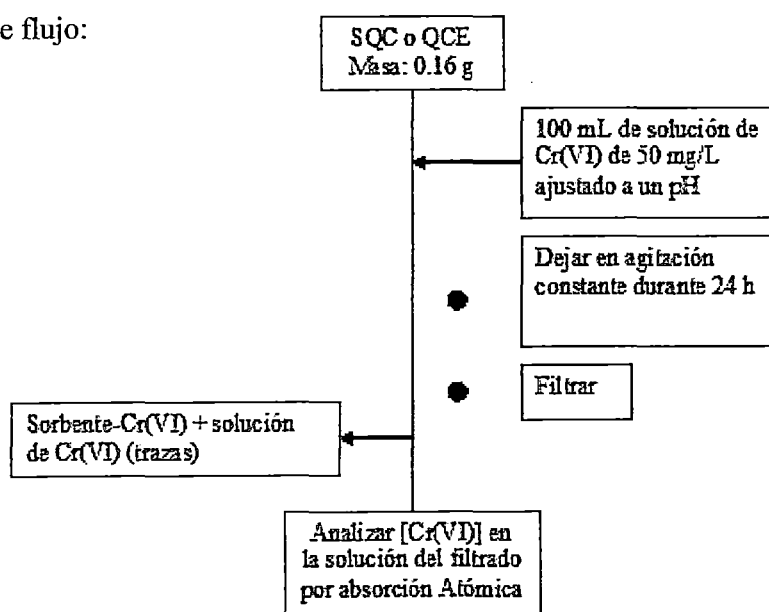
Estrategia experimental para la sorción de Cr(VI):

Para una eficiente sorción de Cr(VI): primero; se estudió el efecto del pH en la sorción de Cr(VI), para encontrar el pH óptimo de sorción del analito en una cierta masa de sorbente. Segundo; se fijó el pH óptimo y la masa de sorbente para hacer el estudio de equilibrio, para saber las condiciones óptimas de sorción de Cr(VI) según se ajusten al modelo teórico de isoterma de Langmuir o de Freundlich. Tercero; se estudió la cinética de sorción de Cr(VI), para saber la velocidad a la que ocurrió este tipo de reacción y al mecanismo de reacción teórico que se acopló. Cuarto; se desorbió el analito, para saber si es regenerable el sorbente y ser reutilizado en la sorción de Cr(VI).

2.2.5 Efecto del pH en la sorción de Cr(VI):

El estudio del efecto del pH en la sorción de Cr(VI) por la Sal de Quitosano Cuaternizado (SQC) o el Quitosano Cuaternizado entrecruzado con Glutaraldehído (QCE) se llevó a diferentes pH (2, 4, 6, 8 y 10) utilizando NaOH o HCl. Se utilizó soluciones de 100 mL de Cr(VI) de 50 mg/L con valores de pH diferentes, los cuales se pusieron en contacto con 160 mg de SQC por un tiempo de 24 h y en constante agitación. La cantidad de Cr(VI) sorbida fue obtenida filtrando la solución y leyendo en Absorción Atómica.

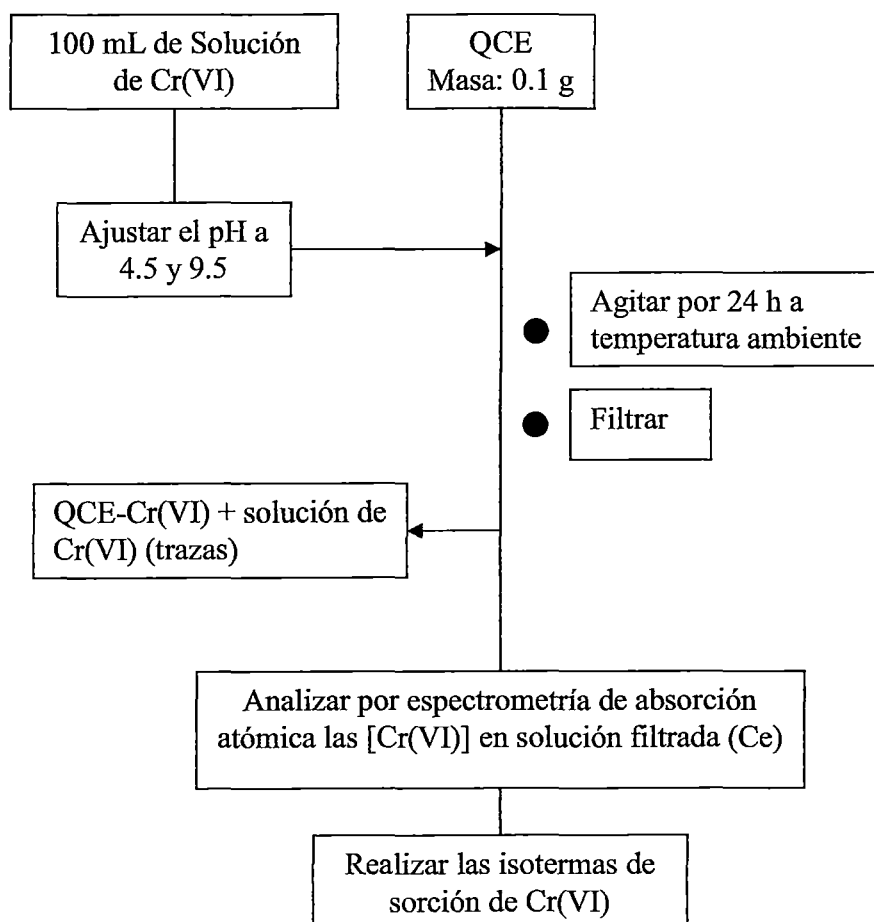
Diagrama de flujo:



2.2.6 Estudio de equilibrio de sorción de Cr(VI):

El estudio de equilibrio de sorción se realizó variando la concentración de soluciones de 100 mL de Cr(VI) entre 25-700 mg/L. Se llevó el pH a 4.5 y 9.5 con HCl y NaOH respectivamente. Luego se agregó una masa constante de 100 mg (50 ó 200 mg) de Quitosano Cuaternizado Entrecruzado con Glutraldehido (QCE) y se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La concentración de Cr(VI) en la solución fue analizado a una longitud de onda de 357.9 nm con el espectrómetro de absorción atómica. La cantidad sorbida (q_e) fue determinado con la concentración inicial (C_o), concentración de equilibrio (C_e), volumen de la solución y la masa de el QCE.

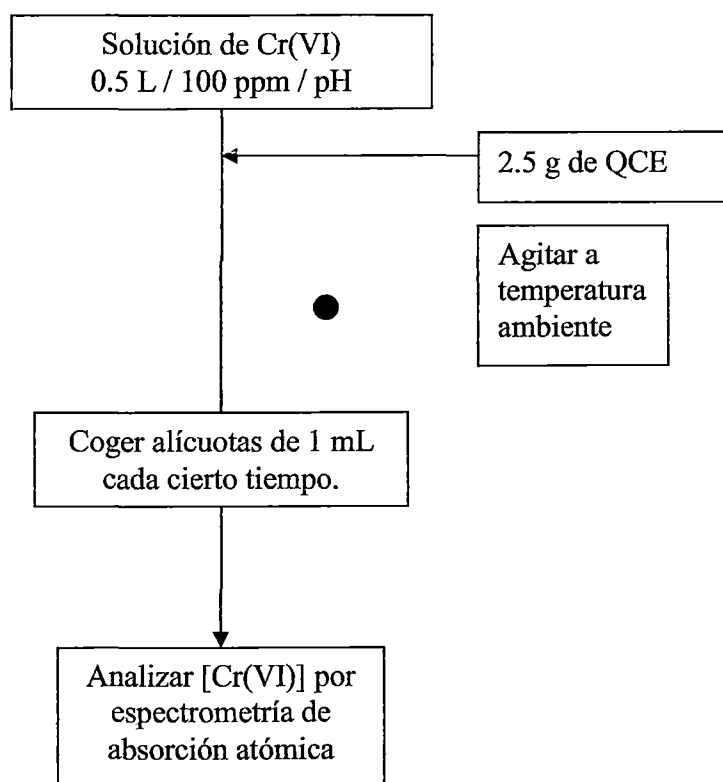
Diagrama de flujo:



2.2.7 Estudio de la cinética de sorción de Cr(VI):

El estudio de la cinética de sorción fue realizado en un vaso cerrado que contenía 2500 mg del Quitosano Cuaternizado Entrecruzado con Glutaraldehído (QCE) y 500 mL de una solución de Cr(VI) de 100 ppm (pH 4.5 ó 9.5). La velocidad de agitación fue mantenido constante a temperatura ambiente. Se tomó una alícuota de 1 mL de solución y se determinó la concentración de Cr(VI) en cada instante de tiempo con el equipo de absorción atómica (Perkin Elmer, AAnalyst 200).

Diagrama de flujo:

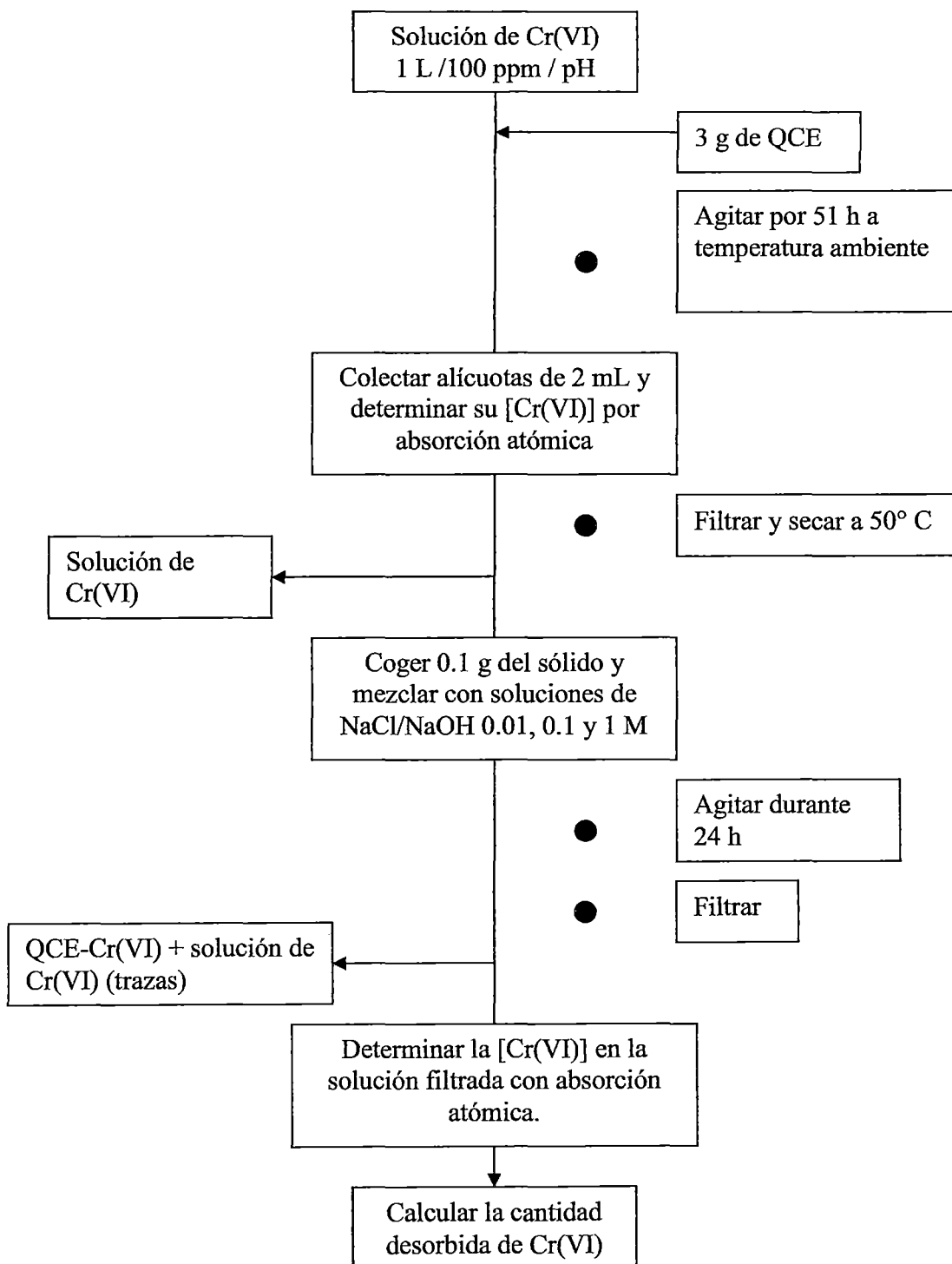


2.2.8 Desorción de Cr(VI):

Para el estudio de desorción se preparó 1L de una solución de Cr(VI) de 100 ppm a un pH de 4.5 y 9.5 y se puso en contacto con 3 g de QCE durante 51 h en constante agitación a temperatura ambiente Para verificar la saturación de Cr(VI) en el sorbente. Se colectó alícuotas de 2 mL en: 26, 28 y 51 h y se determinó su concentración con el equipo de absorción atómica. Luego se filtro y seco el sólido (Cr(VI)-QCE) a 50° C. Se

cogió 0.1 g de este sólido y se mezcló con una solución de NaCl/NaOH 0.01, 0.1 y 1 M. Luego se dejó en agitación durante 24 h, seguidamente se filtró y se determinó la concentración de las soluciones de Cr(VI) con el equipo de Absorción Atómica.

Diagrama de flujo:



CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización del quitosano:

3.1.1 Espectro infrarrojo:

En la figura 3.1 se muestra el espectro infrarrojo de una película de quitosano al 0.1% (w/v).

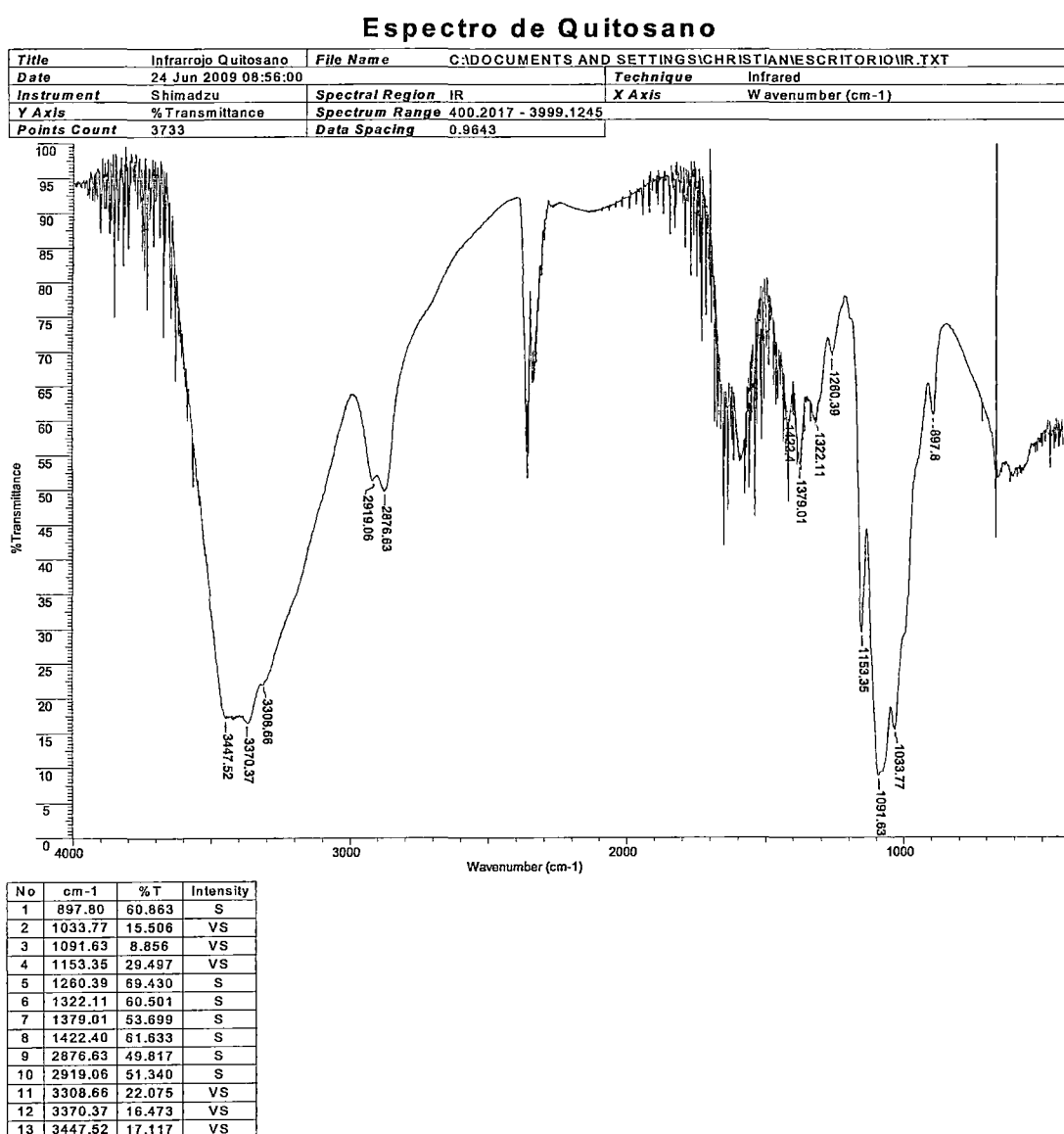


Figura nº 3.1: Espectro infrarrojo del quitosano.

Los grupos funcionales característicos son:

Tabla n° 3.1: Grupos funcionales característicos del quitosano.

N°	Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Intensidad	% Transmitancia
1	3447.52	-NH ₂	VS	17.117
2	3370.37	(Vibración de tensión)	VS	16.473
3	3308.66	-OH	VS	22.075
4	2919.06 y 2876.63	C-H	S/S	51.340/49.817
5	1648	Amida primaria	S	55.000
6	1422.40	CH ₂	S	61.633
7	1379.01	-CH ₃ Y C-CH ₃	S	53.699
8	1322.11	Amida terciaria	S	60.501
9	1260.39	C-C	S	69.430
10	1153.35	C-O-C	VS	29.497
11	1091.63	Vibraciones del esqueleto	VS	8.856
12	1033.77		VS	15.506
13	897.80	C-H de los grupos anoméricos	S	60.863

Donde:

S: Fuerte, M: Medio y V: Variable.

Las bandas características del quitosano están a 3447.52, 3370.37 cm⁻¹ que corresponde a vibraciones de tensión de los grupos -NH₂ del polímero incrementándose este grupo después del proceso de desacetilación, a 3308.66 cm⁻¹ corresponde a grupos -OH, a 1648 cm⁻¹ corresponde a la presencia de los grupos N-H de una amida primaria asociada con los restos de grupos acetamida después de la desacetilación, a 1422.40 cm⁻¹ corresponde al grupo CH₂, en 1379.01 cm⁻¹ corresponde al -CH y deformación del C-CH₃, a 2919.06 y 2876.63 cm⁻¹ corresponde a las tensiones del grupo C-H, a 1260.39 cm⁻¹ corresponde a los grupos C-C, a 1153.35 cm⁻¹ es característica de la tensión

antisimétrica del grupo C-O-C, a 1033.77 y 1091.63 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del esqueleto propias de su estructura y por último a 897.80 cm^{-1} la tensión C-H de los grupos anoméricos.

3.1.2 Grado de desacetilación (GD):

Tamveer [58], realizó un estudio estadístico de resultados del grado de desacetilación, que se obtienen aplicando tres métodos: Titulación con Bromuro de Hidrógeno, métodos de espectroscopia Infrarroja y el método de la primera derivada con espectroscopia Ultravioleta-Visible, concluyendo que el método de titulación es muy impreciso y algunas veces erróneas en comparación con los otros dos métodos espectroscópicos.

El método por espectroscopia infrarroja y el método potenciométrico fueron utilizados para este análisis por ser los más rápidos y simples, donde la muestra se preparó en forma de películas.

3.1.2.1 Método espectroscópico infrarrojo:

Una vez obtenido el espectro infrarrojo, el grado de desacetilación de la muestra de quitosano fue calculado usando dos líneas bases diferentes: Domszy – Roberts y Baxter [59].

$$\text{GD} = 100 - [(A_{1655} / A_{3450}) \times 100 / 1.33] \dots \dots \dots (3.1)$$

El factor 1.33 se considera para una quitina completamente desacetilada (quitano), mientras que la siguiente ecuación es una modificación de Baxter [59]. Para muestras parcialmente desacetiladas.

$$\text{GD} = 100 - [(A_{1655} / A_{3450}) \times 115] \dots \dots \dots (3.2)$$

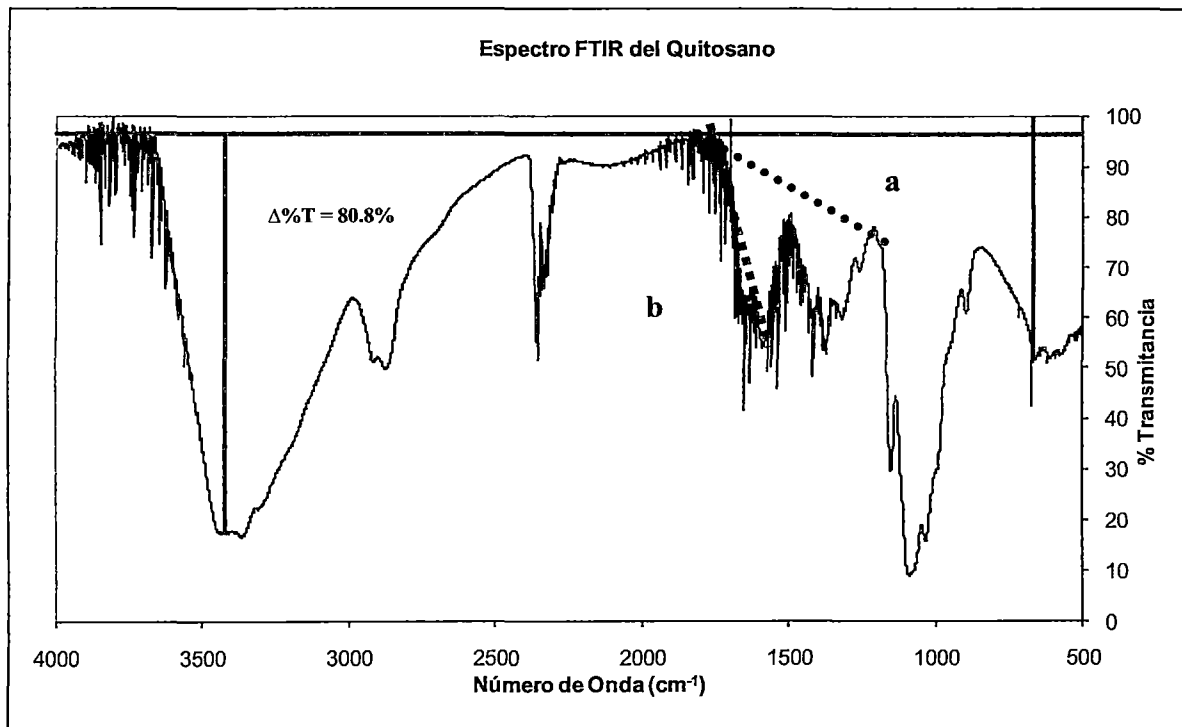


Figura n° 3.2: a) Domszy - Roberts, b) Baxter; para determinar el grado de desacetilación.

En la figura 3.2 el grado de desacetilación obtenido para la muestra de quitosano según los cálculos con respecto a la línea base (a) es de 80.38 % y con respecto a la línea base (b) es 82.21 %. El grado de desacetilación (GD) de la muestra será en promedio de 81.3 %.

3.1.2.2 Método potenciométrico:

En la figura 3.3 se muestra la valoración potenciométrica del quitosano con NaOH 0.1 M (gráfico azul) y el método gráfico de la primera derivada (gráfico marrón) para hallar el grado de desacetilación mediante el cálculo de los puntos de equivalencia.

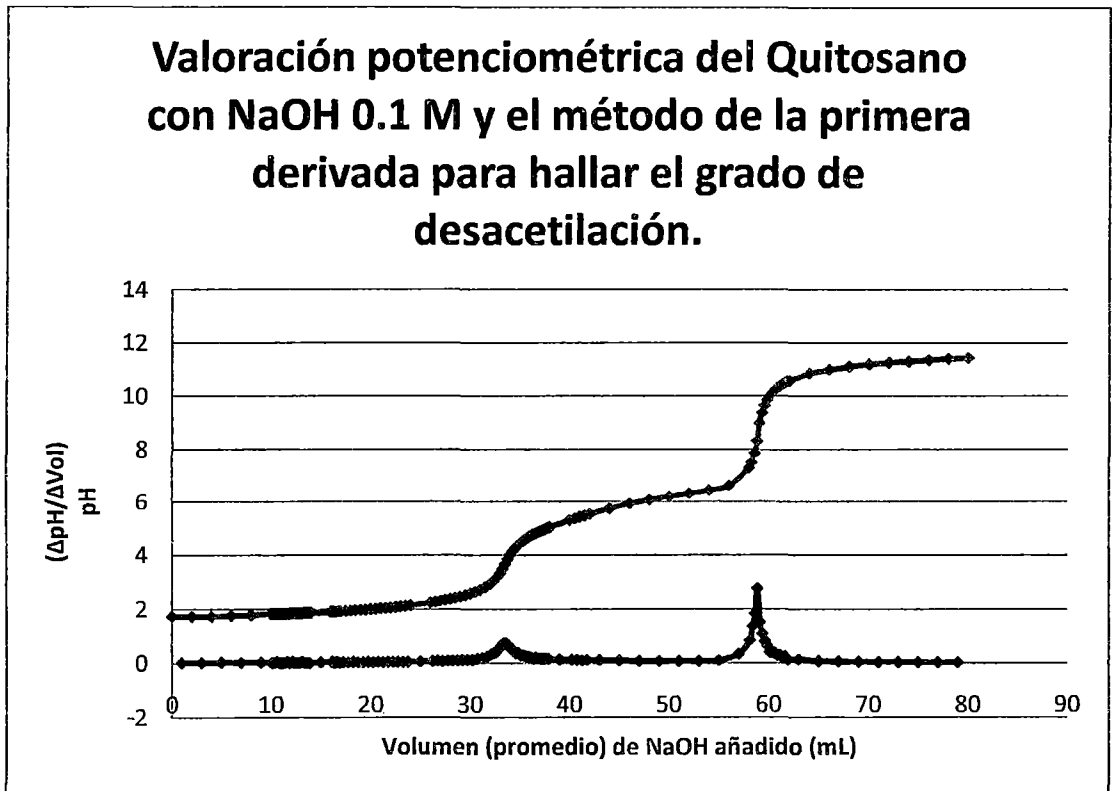


Figura nº 3.3: Curva de valoración potenciométrica del quitosano con NaOH 0.1 M (gráfico azul) y su primera derivada (gráfico marrón) para el cálculo de los puntos de equivalencia.

De la figura 3.3 (gráfico marrón) se obtuvo los puntos de equivalencia y evaluando estos datos en la ecuación 3.3 [51] se obtuvo el grado de desacetilación del quitosano, que en promedio fue de 78.68 %.

$$GD = \% NH_2 = 16.1 \times \frac{(y-x)}{w} \times f \dots\dots\dots(3.3)$$

Donde:

y: volumen equivalente mayor (mL)

x: volumen equivalente menor (mL)

f: concentración del NaOH (mol/L)

w: masa de la muestra de quitosano en g.

16.1 es un valor relacionado con el peso equivalente del quitosano.

Los resultados del grado de desacetilación calculados por ambos métodos no resultaron ser tan lejanos entre sí. Esto lo demuestra el porcentaje de alejamiento del método potenciométrico (GD = 78.68 %) respecto al método espectroscópico infrarrojo (GD = 81.30 %), que fue de 3.22 %. Sin embargo se considerará como grado de desacetilación el hallado por el método espectroscópico infrarrojo (81.30 %), porque existe una interacción directa de la materia con la energía.

Los valores altos del grado de desacetilación de ambos métodos, permitió obtener alta solubilidad de la muestra de quitosano en medio ácido, por medio de la protonación de sus grupos aminos ($-\text{NH}_2$). Además se espera una gran capacidad de sorción como sorbente de metales, ya que a mayor grado de desacetilación la cantidad de los grupos aminos con respecto a los grupos acetamidas es mayor [58, 60].

3.1.3 Masa molecular:

La viscosimetría es una de las técnicas más utilizadas y mide la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, que esta relacionada con la masa molecular en la ecuación de Mark – Houwink [61]. En la siguiente ecuación, M_v es la masa molecular viscosimétrica, K y α son constantes que dependen de la naturaleza del polímero, del sistema disolvente utilizado y de la temperatura.

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \dots\dots\dots(3.4)$$

Una vez obtenida la viscosidad y densidad de las distintas soluciones de quitosano, se procedió a realizar los cálculos de los distintos parámetros, que después nos ayudaron a obtener la viscosidad intrínseca, estos parámetros se calcularon considerando los valores de la tabla n° 3.2 [61]:

Tabla n° 3.2: Viscosidades que se consideran en los cálculos:

Símbolo	Nombre	Unidades
η	Viscosidad de la solución	P o Pa.s
η_{ste}	Viscosidad del solvente	P o Pa.s
$\eta_r = \eta / \eta_{ste}$	Viscosidad relativa	-
$\eta_{esp} = \eta_r - 1$	Viscosidad específica	-
$(\ln(\eta_r)) / C$	Viscosidad inherente	L / g
$(\eta_{esp}) / C$	Viscosidad reducida	L / g
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca	L / g

En la tabla 3.3 se procedió a realizar los cálculos de los distintos parámetros presentados en la tabla 3.2:

Tabla n° 3.3: Determinación de parámetros de las diferentes concentraciones de quitosano a 30° C.

Muestra	Q (1)	Q (1/2)	Q (1/4)	Q (1/8)	Q (1/16)
C (g/100 mL)	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
η (cP)	9.23	3.89	2.28	1.60	1.29
η_r	10.68	4.50	2.64	1.85	1.50
η_{esp}	9.68	3.50	1.64	0.85	0.50
$(\eta_{esp})/C$ (mL/g)	968.56	700.14	655.16	709.92	825.17
$(\ln(\eta_r))/C$ (mL/g)	236.89	300.85	387.99	513.51	670.32

Según la ecuación de Huggins [51]: $\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2C.....(3.5)$

Donde:

k: constante de Huggins

$[\eta]$: viscosidad intrínseca

Se obtuvo la siguiente gráfica:

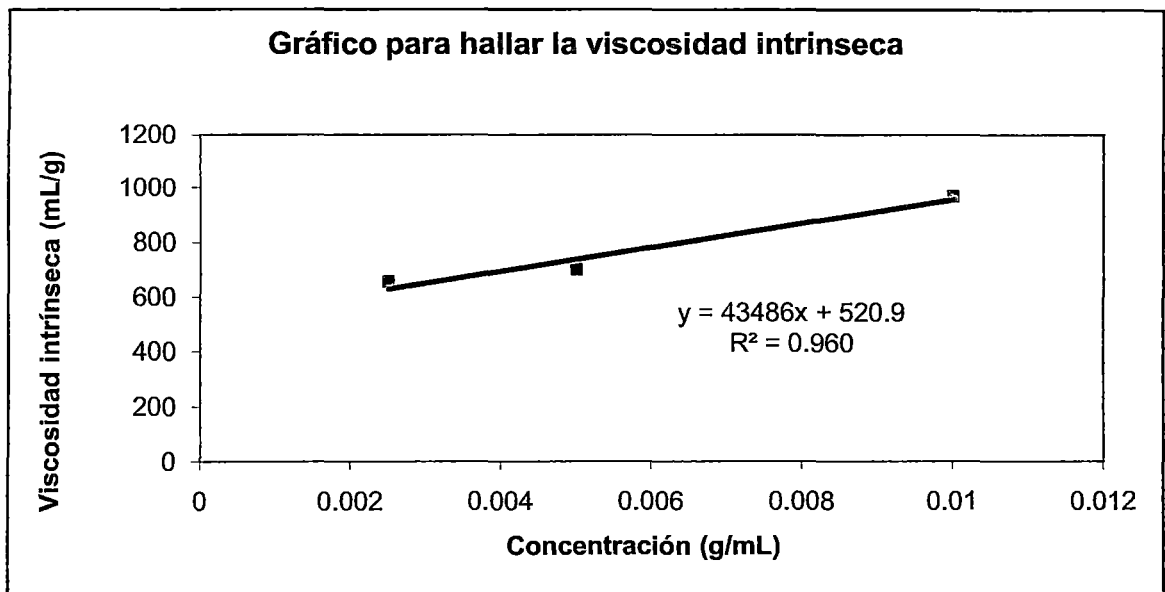


Figura n° 3.4: Relación de η_{esp}/C vs C para calcular $[\eta]$.

De la figura 3.4:

$$[\eta] = 520.95 \text{ mL/g.}$$

$$k = 1.604 \cdot 10^{-3} \text{ mL/g.}$$

$$\alpha = 0.956 \text{ (T = 30 } ^\circ\text{C)}$$

Reemplazando en la ecuación de Mark - Houwink se obtiene:

$$520.95 = 1.604 \times 10^{-34} Mv^{0.956}$$

$$Mv = \text{masa molecular promedio viscosimétrica} = 5.82 \times 10^5 \text{ Dalton.}$$

Con un porcentaje de desacetilación de 81.3 %.

La masa molecular da una idea de la distribución del tamaño de las cadenas del polímero cuando se encuentran en solución. Además un peso molecular alto nos indica la presencia de cadenas de polímero relativamente largas, generando posible entrecruzamiento entre las cadenas que producen un decrecimiento en la solubilidad.

Las condiciones de los procedimientos de desacetilación y obtención del quitosano pueden reducir la masa molecular y en consecuencia provocar la reducción de los coeficientes de inchamiento [62].

Todas las pruebas anteriores son de suma importancia porque nos servirá de base para la caracterización del nuevo compuesto preparado, las cuales se realizarán a continuación.

3.2 Caracterización de la Sal de Quitosano Cuaternizado.

3.2.1 Espectro infrarrojo del Quitosano cuaternizado:

En la figura 3.5 se muestra el espectro infrarrojo de una película de quitosano cuaternizado al 0.5 % (w/v).

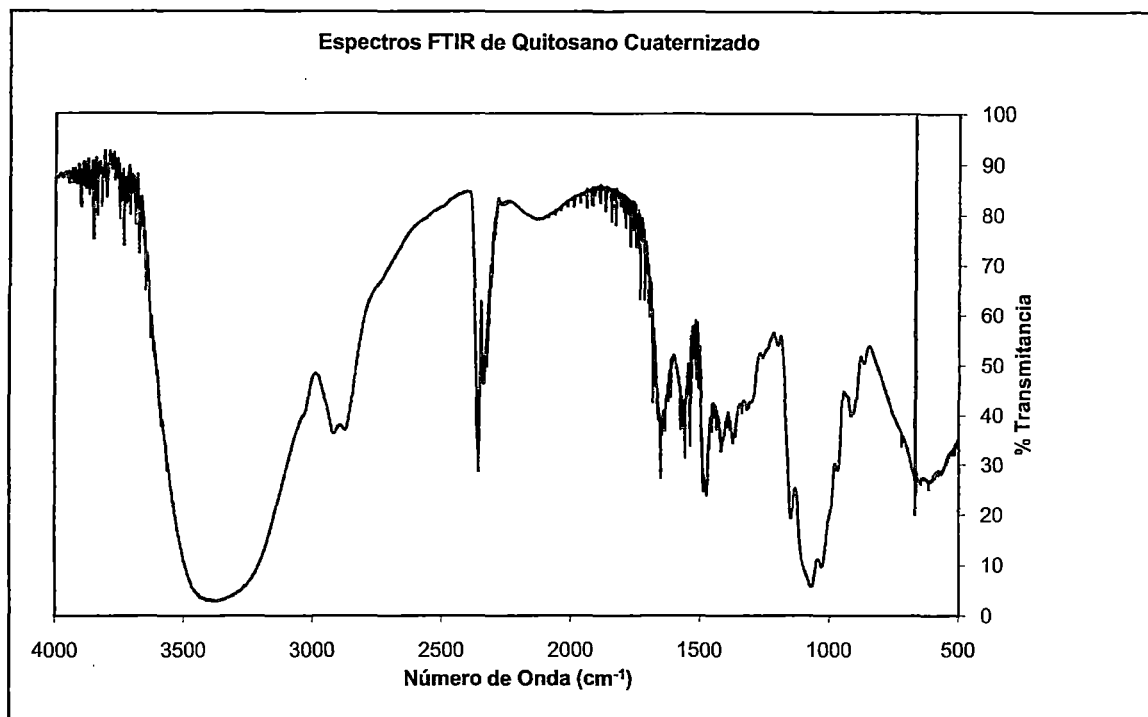
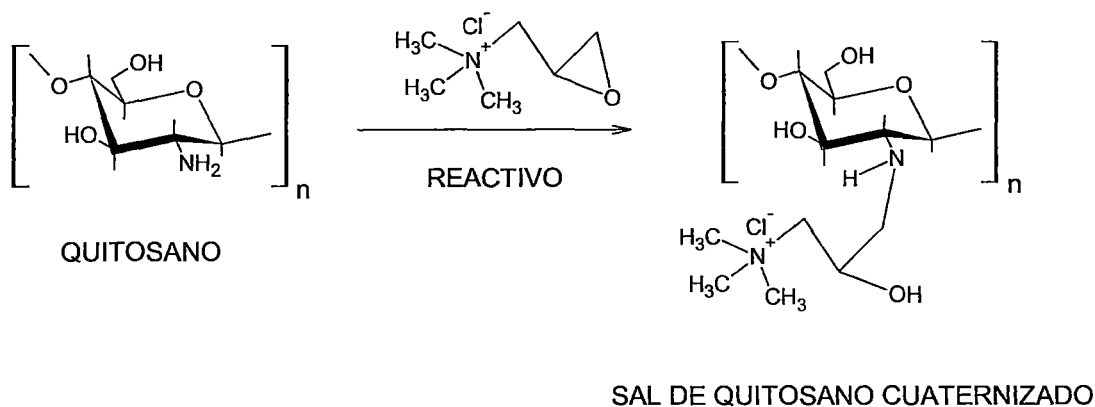


Figura nº 3.5: Espectro infrarrojo del quitosano cuaternizado.

En el gráfico 3.5 se muestra claramente, que los picos que aparecen a 3300 cm^{-1} en el gráfico 3.1, desaparecen debido a que se pierde el grupo -NH_2 , según la siguiente reacción química:



La formación del producto (sal de quitosano cuaternizado) se da por el ataque nucleofílico del grupo amino (-NH_2) al cloruro de trimetil amonio glicidil (reactivo), donde se produce la ruptura del epóxido que forma parte de la estructura del reactivo.

Con la pérdida del grupo amino a 3300 cm^{-1} , aparece un solo pico ancho debido a las tensiones N-H, O-H y a 1482 cm^{-1} aparece un nuevo pico, el cual corresponde a la tensión angular asimétrica de los hidrógenos de los metilos del grupo cuaternario. Los demás picos permanecen igual que el gráfico 3.1 debido a que no se modificó otras partes de la estructura del quitosano en la síntesis del quitosano cuaternizado. Esto se puede apreciar en la superposición de espectros infrarrojos entre el quitosano y el quisosano cuaternizado mostrado en la figura 3.6.

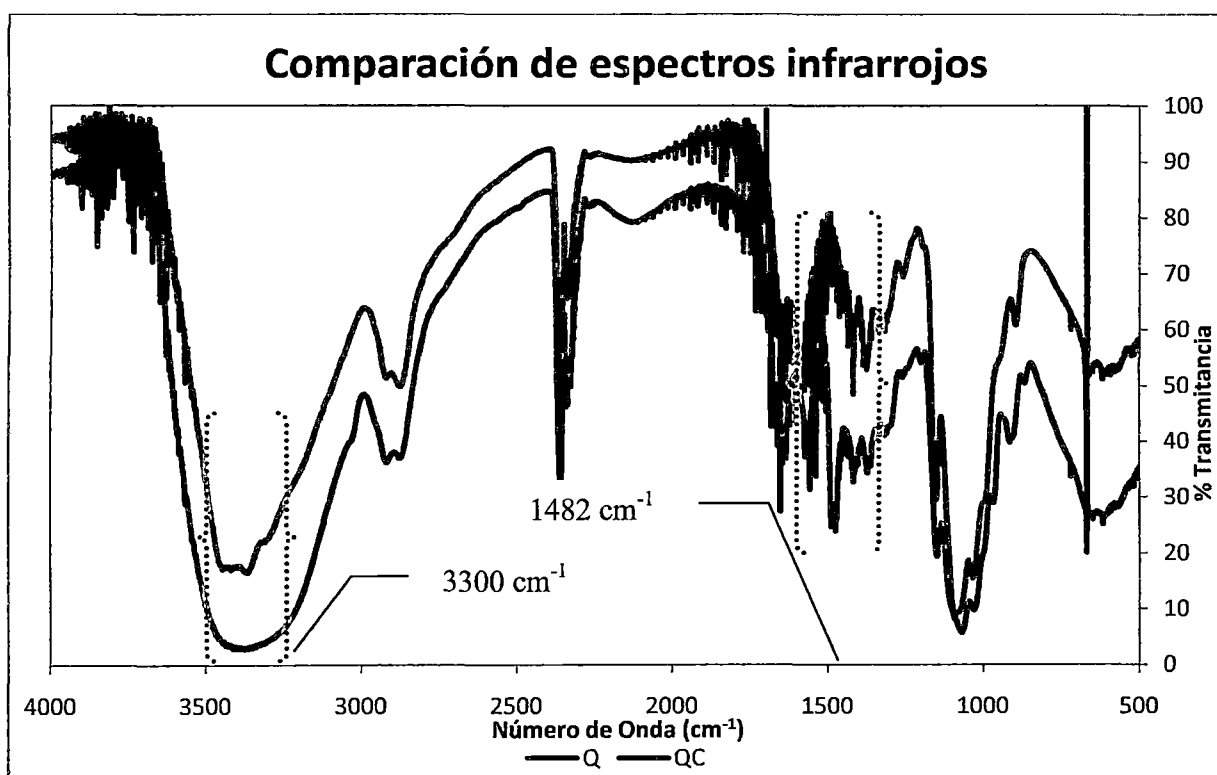


Figura n° 3.6: Comparación de espectros infrarrojos entre el quitosano y el quitosano cuaternizado.

3.2.2 Grado de Cuaternización:

En la figura 3.7 se muestra la valoración conductimétrica de la sal de quitosano cuaternizado con AgNO_3 0.1 M para la determinación de la cantidad de grupos de amonios cuaternarios.

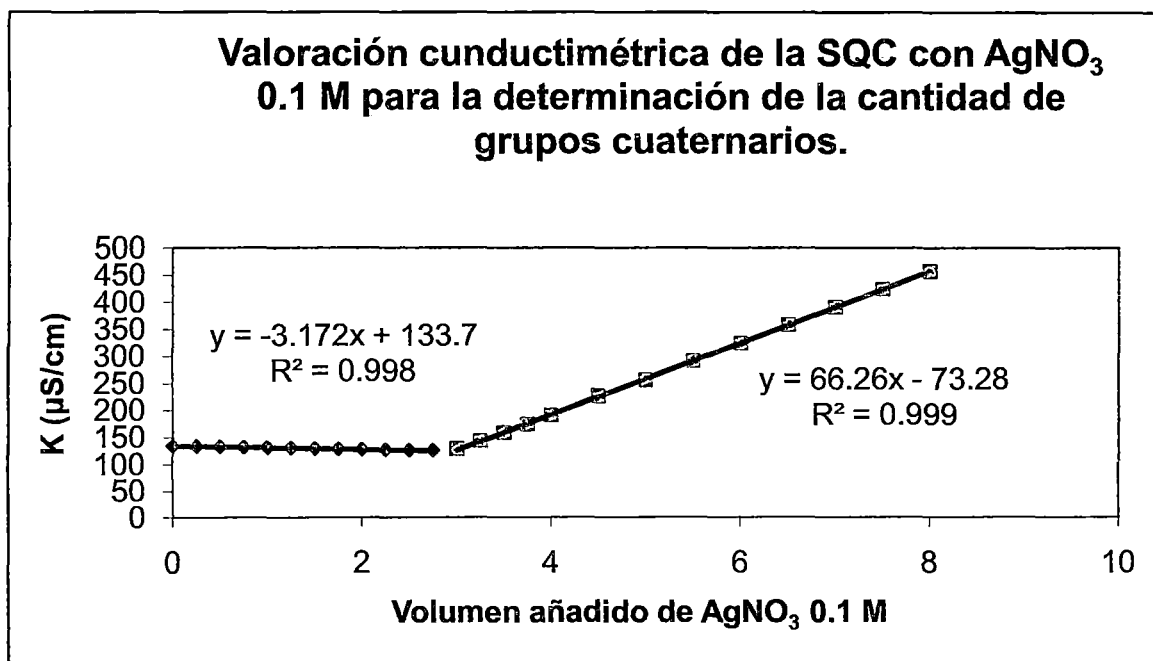
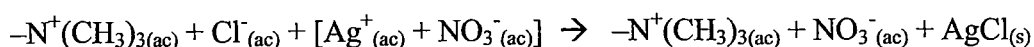


Figura nº 3.7: Valoración conductimétrica de la sal de quitosano cuaternizado con AgNO_3 .

El fenómeno que ocurre en esta titulación conductimétrica es la siguiente:

Antes de la titulación con AgNO_3 se tiene en la disolución pares iónicos de iones cloruro (Cl^-) interactuando con iones amonio cuaternario $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (constante), esta última unida al resto del biopolímero. El agua se disocia muy poco, así que no se consideró en el análisis.

Al ir añadiendo alícuotas de AgNO_3 la conductividad en la disolución disminuyó porque se cambia el ion Cl^- de mayor conductividad ($76,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) por otro ion NO_3^- de menor conductividad ($71,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) [63]. Esto por la precipitación del AgCl como se muestra en la siguiente reacción:



Esta disminución de la conductividad ocurrió hasta la neutralización de todos los iones Cl^- con iones Ag^+ (2.9 mL). Después del punto de equivalencia la conductividad

empezó a crecer únicamente por el aumento de iones Ag^+ ($61,9 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) y NO_3^- ($71,4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) en la disolución.

Del gráfico 3.7 se obtuvo el volumen de equivalencia y con esto se determinó la cantidad de grupos de amonio cuaternario de manera indirecta, pues la cantidad de número de equivalentes de cada ion (Cl^- , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) fue el mismo. Entonces la cantidad de grupos de amonio cuaternario (grado de cuaternización) introducidos en el quitosano fue en promedio de 2.89 mmol/g .

Este valor indicó que efectivamente hubo grupos amonio cuaternario en la estructura del compuesto preparado y con esto se obtendría mayor solubilidad en rangos de pH más amplios que el quitosano, ya que se sabe que el quitosano solo es soluble a pH menor a 6.

En la tabla 3.4 se hace un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla n° 3.4: Resumen de resultados.

Biopolímero	Pico de diferencia (cm^{-1})	Masa molecular (Dalton)	Porcentaje de desacetilación (%)	Número de grupos amino y amonio cuaternario (mmol/g)
Quitosano (Q)	3300 (grupo NH_2)	5.82×10^5	81.30 (Método FTIR) 78.68 (Método potenciométrico)	4.89
Quitosano cuaternizado (QC)	1482 (grupo Amonio cuaternario)	NO DETERMINADO	INDETERMINADO	2.89

Ahora podemos afirmar que la reacción química a producirse sería:

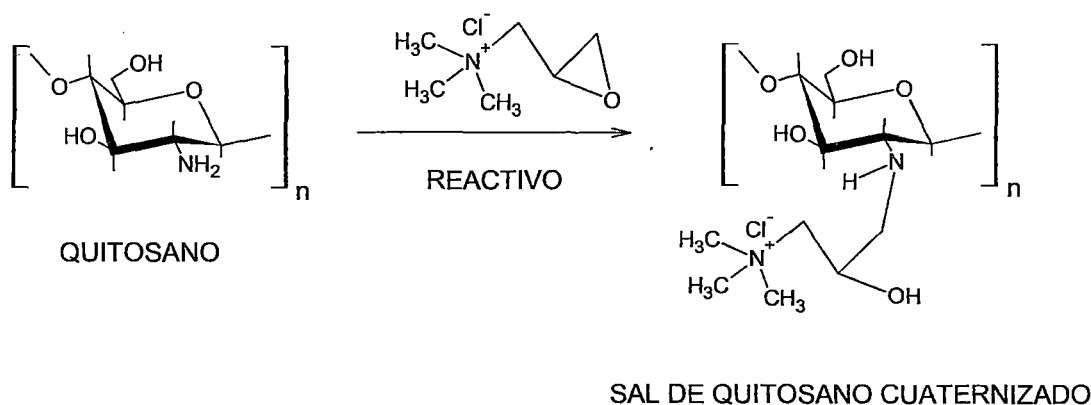


Figura n° 3.8: Reacción química para la producción de la Sal de Quitosano Cuaternizado.

La aplicación que se dará a la Sal de Quitosano Cuaternizado (SQC) será en la sorción de Cr(VI) por el alto grado de contaminación de este metal (cancerígeno) en sistemas acuosos. Esto será posible por la alta densidad de carga positiva del grupo amonio cuaternario, que atraerá electrostáticamente a la forma HCrO_4^- (medio ácido) y CrO_4^{2-} (medio básico). También se hará el entrecruzamiento de la SQC con glutaraldehído para que sea estable a soluciones de Cr(VI) ácidas y así sorber mayor cantidad de este metal contaminante. Este estudio se corroborará con el estudio de equilibrio (isotermas de sorción) y la cinética a continuación. Además se probará la desorción de este metal cancerígeno con una mezcla de NaOH/NaCl.

3.3 Entrecruzamiento de la sal de quitosano cuaternizado (SQC) con glutaraldehído al 50 % (w/v).

El entrecruzamiento (reticulación) con un dialdehído, en este caso glutaraldehído, se realizó con la finalidad de dar estabilidad al biopolímero del quitosano cuaternizado (QC) en medios ácidos y así lograr mayor sorción física del Cr(VI). Esta mayor eficiencia se mostrará en las isotermas de sorción.

Se vio en la figura 1.9, la estabilidad del quitosano gracias al entrecruzamiento con el dialdehído. En nuestro caso sucede algo similar con el Quitosano cuaternizado, ya que tiene un porcentaje de grupos aminos y grupos de amonio cuaternizado.

La reacción de entrecruzamiento más frecuentemente utilizada para lograr mayor estabilidad en medios ácidos es la reacción con dialdehídos para formar uniones químicas tipo base de Schiff [64]. Las bases de Schiff son especies generadas a partir de reacciones reversibles; sin embargo, estas especies pueden ser convertidas en materiales más estables mediante una reacción de hidrogenación con reactivos comunes como el cianoborohidruro de sodio, de acuerdo con el esquema mostrado en la figura 1.9.

El quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído (QCE) que se obtuvo en este experimento fue un sólido granular de color crema. La propiedad que fue observada va a ser de mucha importancia para la sorción de Cr(VI), sobretodo por su estabilidad en soluciones acuosas.

3.4 Estudio de la sorción de Cr(VI)

3.4.1 Efecto del pH en la sorción de Cr(VI) por QC y QCE.

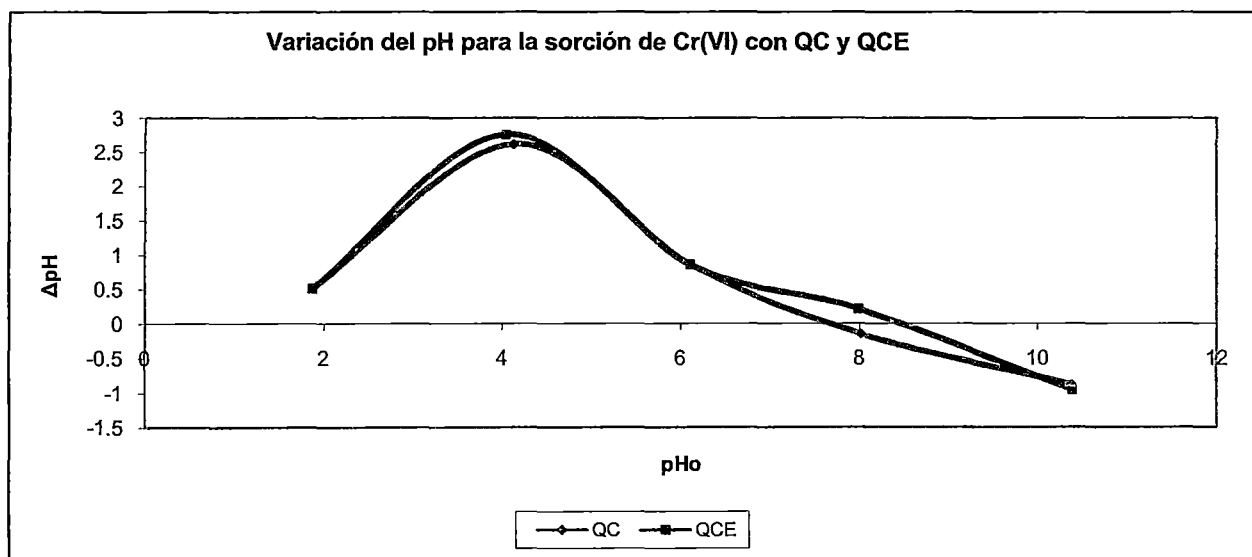


Figura n° 3.9: Variación del pH en la sorción de Cr(VI) por QC y QCE.

De la figura 3.9 se observa que para el caso del QC, el pH₀ (2, 4 y 6) de las soluciones de Cr(VI) se incrementó cuando se añadió QC a las soluciones ácidas, esto se debió a que el quitosano cuaternizado tenía grupos aminos libres (figura 3.10), los cuales se protonaron al entrar al medio ácido, disminuyendo la cantidad de iones hidronio en el medio y con esto se incrementó el pH de la solución.

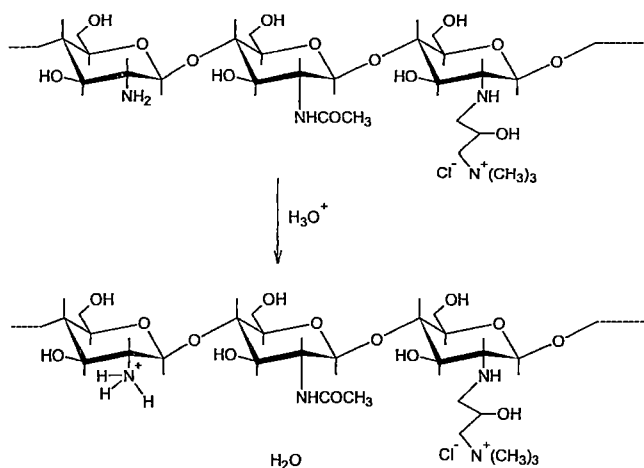


Figura n° 3.10: Reacción del QC con el ion hidronio.

Caso contrario (disminución) ocurrió cuando el quitosano cuaternizado entro en contacto con soluciones básicas (8 y 10), esto se produjo porque los iones hidroxilo (OH⁻) se intercambiaron con los iones cloro (Cl⁻) (figura 3.11), formando una sal con el grupo de amonio cuaternario del QC.

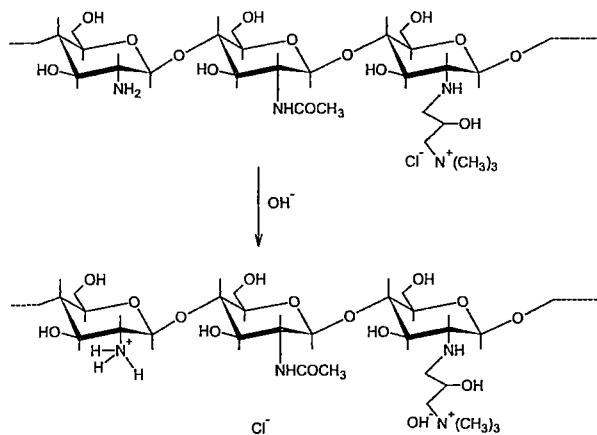


Figura n° 3.11: Reacción del QC con el ion hidroxilo.

Es importante observar que la mayor variación de pH (incremento) se da en un rango de pH inicial de 3.5 a 4.5.

Este mayor incremento de pH (aproximadamente a pH de 4.5) indicó que los grupos aminos ($-NH_2$) se protonaron en su totalidad, favoreciendo de esta manera la solubilidad del QC. Algo parecido ocurrió a un pH básico (aproximadamente pH de 9.5), ya que los iones hidroxilo se intercambiaron con los iones cloro, disminuyendo así el pH de la solución.

Para el QCE, la variación de pH se dio de manera parecida al caso anterior (con QC) a excepción que a pH 8 se da un pequeño incremento y no una disminución como ya vimos anteriormente, esto posiblemente a un error de medida del experimento.

Cuando la concentración de iones hidroxilos aumenta (pH 10) en la disolución, el intercambio entre estos aniones y los iones cloro se hace más notable, disminuyendo de esta manera el pH de la solución, ya que los iones OH^- predominaron en la interacción con el grupo de amonio cuaternario.

La mayor variación del pH para el QCE se dio en aproximadamente 4.5, esto indicó que los grupos aminos que aun quedaron libres después del entrecruzamiento con glutaraldehído se protonaron en su totalidad, haciendo que aumente el pH. Esto favoreció a la disolución, pero gracias a la reticulación (entrecruzamiento), el QCE (sorbente) se hizo mucho más estable en medios ácidos. De esta manera se mejoró el sorbente, pues mientras menos soluble sea el sorbente, mayor cantidad de sorbato ($Cr(VI)$) se sorberá en su superficie [53].

En el gráfico 3.12 se muestra la comparación entre la concentración inicial y final de $Cr(VI)$ después de un tiempo de contacto entre la solución de cromo (a un cierto pH) y el QC y QCE.

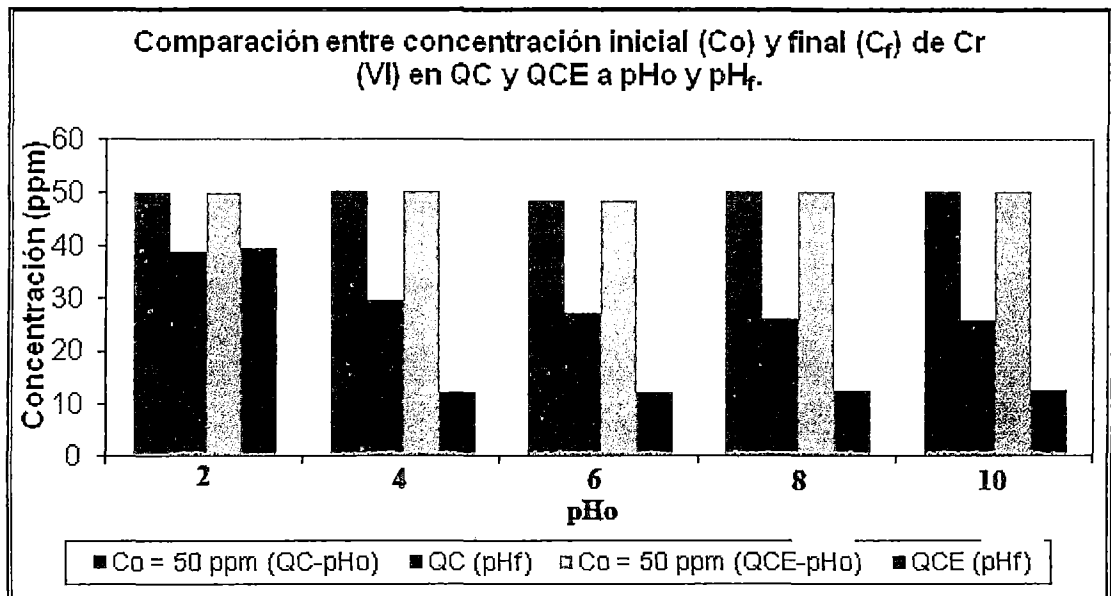


Figura n° 3.12: Comparación entre concentración inicial y final de Cr(VI) con QC y QCE.

Del gráfico 3.12 se observa que para el caso del QC, la disminución apreciable de la concentración de Cr(VI) se dio cuando el pH_0 fue de 4, 6, 8 y 10. Esto se debió principalmente a que en medio ácido (pH_0 4 y 6) ocurrió protonación total y parcial respectivamente del grupo amino, lo cual hizo que el QC sea más soluble y por tanto tenga mayor interacción con los iones $HCrO_4^-$ y CrO_4^{2-} que existieron en medio ácido y ligeramente ácido, ya que el pK_a de conversión de estas especies es aproximadamente 6 [65].

En medio básico (pH_0 8 y 10) solo se tuvo en solución iones cromato (CrO_4^{2-}), los cuales se intercambiaron con los iones cloro (Cl^-) y/o los iones hidroxilo (OH^-).

Lo anterior se puede entender mejor con el diagrama de distribución de las especies de Cr(VI) a distintos pH presentados en la figura 3.13.

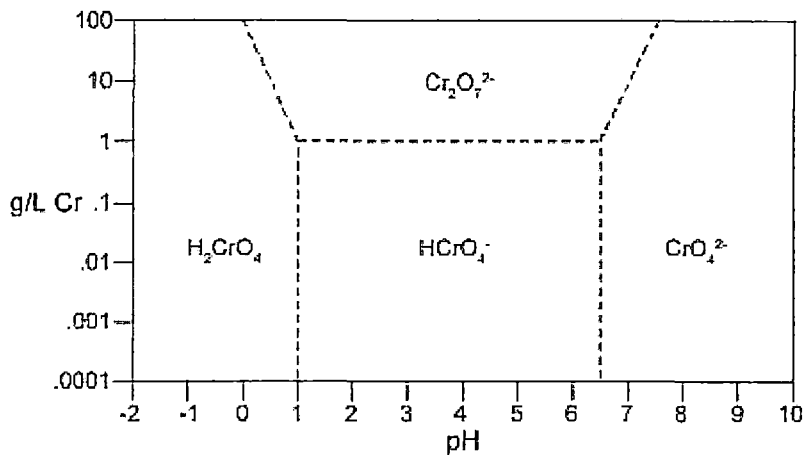


Figura n° 3.13: Diagrama de distribución de las especies de Cr(VI) a distintos pH.

En la figura 3.13, la especie predominante a pH 4.5 es la especie HCrO_4^- a concentraciones menores a 1000 ppm, y a pH 9.5 es el CrO_4^{2-} [66] que depende de la concentración y el pH.

Para el QCE, la disminución relevante de la concentración de Cr(VI) se dio a un pHo aproximado de 4.5 y 6, esto se debió a que los grupos aminos se encontraron total y parcialmente protonados (carga positiva) respectivamente y además la carga grande positiva del amonio cuaternario interactuó fuertemente con los aniones de Cr(VI), que se encontraron en su gran mayoría como HCrO_4^- (medio ácido, pH = 4.5) y la otra parte como CrO_4^{2-} (medio ligeramente ácido, pH = 6). También se mostró sorción del Cr(VI) en forma de CrO_4^{2-} en medio básico (pHo = 8 y 10), pero en menor proporción que en medio ácido, ya que en este caso no existió disolución del QCE que actuó como sorbente. Este hecho se debió, como ya se explicó líneas arriba, a la mayor insolubilidad en medios ácidos y básicos del sorbente por el entrecruzamiento con glutaraldehído.

Es importante resaltar que a pHo 2 (demasiado ácido), no hubo disminución apreciable de la concentración de Cr(VI), pues se observó disolución del QC y QCE.

En el gráfico 3.14 se muestra la cantidad sorbida de Cr(VI) por QC y QCE a un cierto pHo.

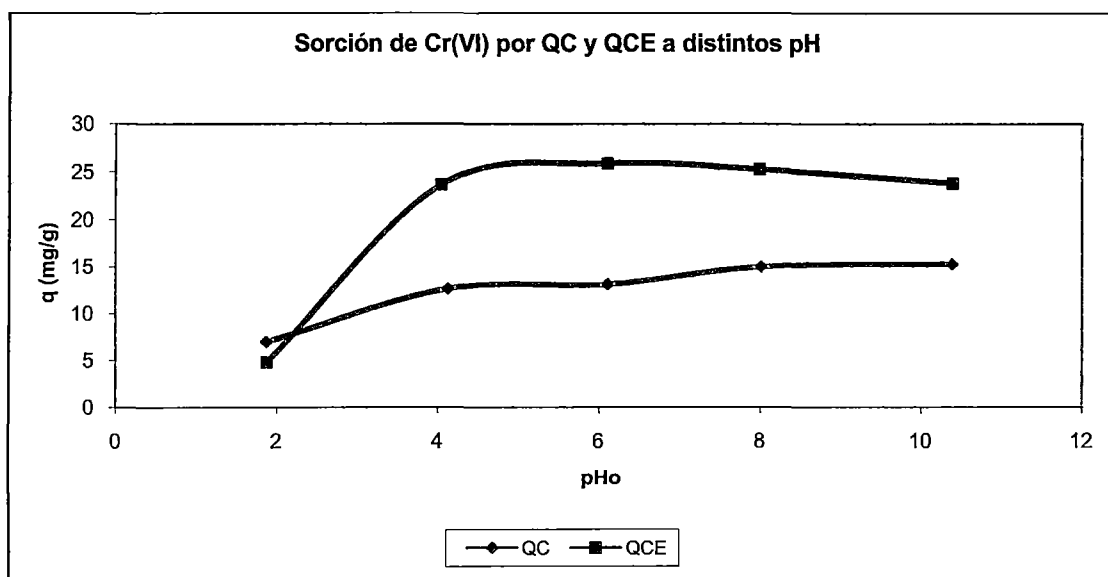


Figura n° 3.14: Sorción de Cr(VI) con QC y QCE a distintos pH.

Para el QC, se observó que la mayor cantidad sorbida de Cr(VI) se dio en dos valores de pHo, 4.5 y 9.5. La cantidad sorbida a pH 4.5 debió ser mayor que a pH 9.5, ya que en medio ácido (4.5) la especie en solución es el ion HCrO_4^- que solo tiene una carga univalente (-1) y por tanto interaccionaría uno a uno con el monómero del QC, mientras que en medio básico (9.5) la especie en solución es el ion cromato (CrO_4^{2-}) que tiene una carga divalente (-2), esto quiere decir que su interacción con un monómero del QC será de 1:2, por tanto la cantidad sorbida de Cr(VI) en medio básico será menor que en medio ácido [67]. Toda esta explicación tiene validez cuando el sorbente (QC) no se disuelve. En este caso se observó disolución del QC y por tanto la cantidad sorbida en medio ácido fue menor que en medio básico, ya que la protonación de los grupos aminos a pH 4.5 se dio de manera completa, favoreciendo la disolución del sorbente y disminuyendo la sorción del sorbato (Cr(VI)).

En el caso del QCE, la cantidad sorbida de Cr(VI) (q) con respecto al pHo (inicial), indicó que la mayor sorción del Cr(VI) se dio en aproximadamente pHo de 4.5 (pH óptimo) y en menor proporción a pHo de 9.5.

La explicación de este fenómeno se detalló líneas atrás, cuando se vio la sorción del metal con QC.

Ahora se estudiará las isotermas de sorción de Cr(VI) con QCE como sorbente, por ser el menos soluble en medios ácidos y básicos. Se estudió la isoterma para evaluar las condiciones óptimas de sorción de Cr(VI). La isoterma de sorción indicó la cantidad sorbida (q) en función de la concentración de equilibrio de la solución de Cr(VI). En este sentido se utilizó tres masas distintas de QCE (50, 100 y 200 mg) para encontrar la masa óptima de sorción y para cada una de ellas por separado se varió la concentración inicial del Cr(VI) en 9 puntos (25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 y 700 mg/L).

3.4.2 Isoterma de sorción de Cr(VI) con 100 mg de QCE a pH 4.5 y 9.5:

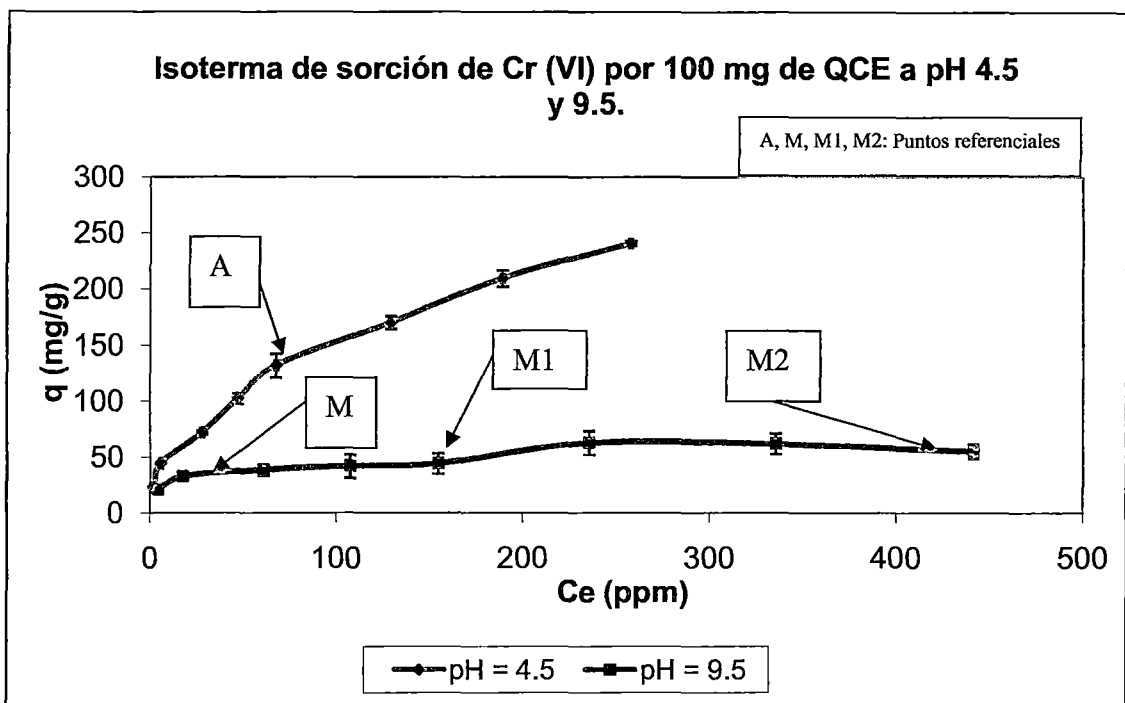
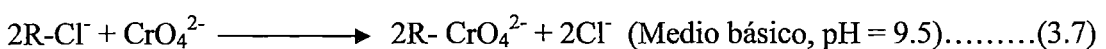
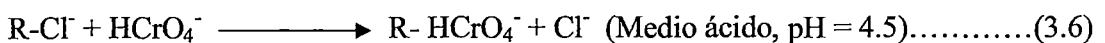


Figura n° 3.15: Isoterma de sorción de Cr(VI) con 100 mg de QCE a pH 4.5 y 9.5.

En el gráfico 3.15 se mostró que la sorción de Cr(VI) por QCE a pH 4.5 aumentó rápidamente hasta (A), donde se obtuvo un cambio de pendiente. Luego el incremento de la cantidad sorbida del sorbato se hizo más lento. Esto fue indicativo de una sorción física en multicapa, pues se vió que el modelo de isoterma que mejor resultado fue

Freundlich [53-57]. El rápido ascenso inicial (hasta A) corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la concentración forma la segunda capa de moléculas sorbidas, seguida de otras más.

Para pH 9.5 ocurrió algo similar que el caso anterior (isoterma con pH 4.5), pues se observó un rápido ascenso de sorción hasta (M), donde se mostró una meseta bien pronunciada (hasta M1, saturación de la monocapa), luego empezó a crecer nuevamente la cantidad sorbida, debido a que se inició la sorción en multicapa con interacciones entre sorbato-sorbato. Seguidamente en M2 empezó la desorción de los iones Cr(VI), debido a la saturación del sorbente (QCE) o a la agitación en que se mantuvo el sistema por 24 h. Por esta razón se apreció un decaimiento de la cantidad sorbida en este punto. Es importante mencionar, que en todos los puntos de la isoterma, la cantidad sorbida a un pH de 9.5 fue mucho menor que a pH 4.5, esto debido a que el QCE no solo se vio influenciado por el pH, sino que la disminución de la capacidad de sorción a un pH básico (9.5) fue atribuido a que la neutralización de una mol de ion CrO_4^{2-} se dio con dos moles del grupo de amonio cuaternario del QCE, mientras que a un pH ácido (4.5), una mol de ion HCrO_4^- se neutralizó con otra mol de amonio cuaternario presente en el sorbente [67]. Esto se muestra en las siguientes reacciones:



Donde “R” es el resto del biopolímero del QCE.

De esta manera se pudo deducir que la máxima sorción de Cr(VI) en QCE se dio a un pH de 4.5, donde la cantidad máxima sorbida fue de 250 mg/g (2.137 mmol/g) (figura 3.15). Además el grado de cuaternización fue de 2.89 mmol/g, por tanto se puede calcular el porcentaje de sorción o remoción del metal contaminante con la ecuación:

$$\% \text{ remoción} = \frac{\text{cantidad de Cr(VI) sorbido}}{\text{grado de cuaternización}} \times 100 \text{.....(3.8)}$$

Considerando la ecuación 3.8 [70], el porcentaje de remoción fue de **73.94 %**.

Por esta razón solo se trabajó con las isotermas a un pH de 4.5, ya que la cantidad sorbida de Cr(VI) fue apreciable y esto indicó que este pH fue el óptimo para separar el metal contaminante (cancerígeno) de la solución acuosa casi en su totalidad.

3.4.3 Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5:

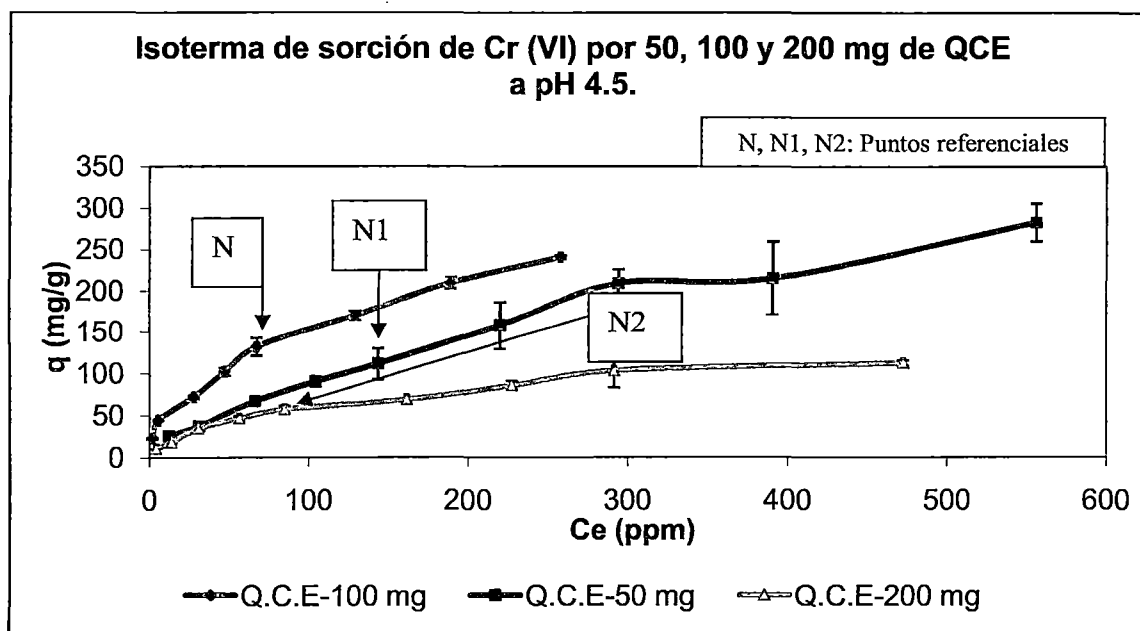


Figura n° 3.16: Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5.

Para el caso de una cantidad de QCE de 100 mg se mostró la sorción en multicapas a partir del punto “N”. Como los dos casos anteriores, se puede decir que en esta coordenada se alcanzó la saturación de la monocapa, ya que hubo formación de una meseta en este punto de la isoterma.

Caso similar ocurrió para 50 y 200 mg de QCE, ya que en los puntos “N1” y “N2” respectivamente se obtuvo la saturación de la monocapa, luego empezó la sorción en multicapa por la interacción sorbato-sorbato. Es importante recalcar que la entalpía de sorción entre sorbato-sorbato fue menor (en valor absoluto) que sorbato-sorbente [53-57]. Esto es verdad, pues Si hubiera ocurrido lo contrario, nunca habría habido sorción del Cr(VI) en la superficie del QCE.

Se puede afirmar también que la masa que atrapa mayor cantidad de Cr(VI) (masa óptima) es el de 100 mg de QCE, esto posiblemente a la menor división del sorbente por

choques entre partículas en la solución del sorbato. Entonces se puede decir que las cantidades de sorbente utilizado influyo en la cantidad sorbida de sorbato en la saturación de la monocapa.

3.4.4 Modelos de isotermas de sorción de Cr(VI) [68]:

Para evaluar la naturaleza del proceso de sorción se evaluaron modelos teóricos de isotermas de sorción: Langmuir y Freundlich.

En la isoterma teórica de Langmuir se tiene las siguientes consideraciones:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la sorción y todas son equivalentes.
- Sólo se sorbe una molécula sobre cada posición.
- Su sorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas sorbidas no interaccionan entre si).

La isoterma teórica de Freundlich Se utiliza para describir la sorción de solutos sobre sólidos. Se considera que para la deducción de esta isoterma se tiene diferentes tipos de centros de sorción.

3.4.4.1 Modelo de Langmuir:

La isoterma teórica de Langmuir es:

$$q_e = \frac{(Q^\circ \times b \times C_e)}{(1 + b \times C_e)} \dots\dots\dots(3.9)$$

Linealizando, tenemos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ \times b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q^\circ} \dots\dots\dots(3.10)$$

Donde:

q_e = Cantidad sorbida de Cr(VI) en el equilibrio por QCE (mg/g)

Q^0 = Cantidad sorbida de saturación de Cr(VI) en la monocapa de el QCE (mg/g)

b = Constante relacionada con la energía (intensidad) relativa de sorción (L/mg)

C_e = Concentración de equilibrio de Cr(VI) (mg/L)

Observación:

Cr(VI) = Sorbato

QCE = Sorvente

A continuación veremos las gráficas de la linealización de la isoterma de Langmuir para las tres masas (50, 100 y 200 mg) de QCE y con los datos obtenidos de la pendiente y la ordenada en el origen se calculó la constante relacionada con la entalpía de sorción (b) y la cantidad sorbida de saturación de Cr(VI) (Q^0) en la monocapa del sorbente respectivamente.

A) Modelo de Langmuir para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5:

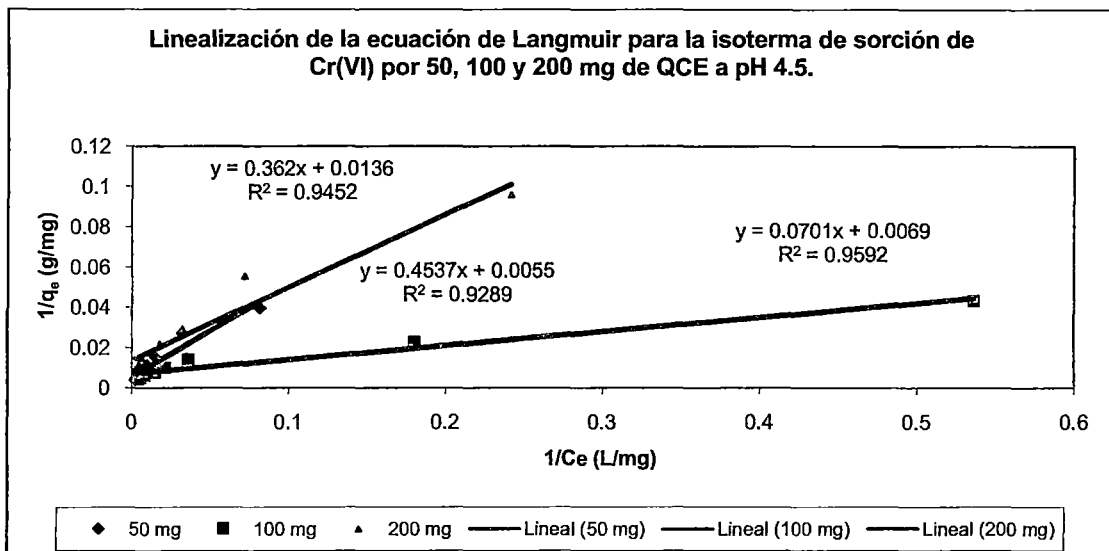


Figura n° 3.17: Linealización de la ecuación de Langmuir para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5.

Del gráfico 3.17:

Para 50 mg:

$$\frac{1}{Q^{\circ}} = 0.0055, \text{ entonces:}$$

$$Q^{\circ} = 181.8182 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{Q^{\circ} \times b} = 0.4537, \text{ entonces:}$$

$$b = 0.012122 \text{ L/mg}$$

Para 100 mg:

$$\frac{1}{Q^{\circ}} = 0.0069, \text{ entonces:}$$

$$Q^{\circ} = 144.9275 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{Q^{\circ} \times b} = 0.0701, \text{ entonces:}$$

$$b = 0.0984 \text{ L/mg}$$

Para 200 mg:

$$\frac{1}{Q^{\circ}} = 0.0136, \text{ entonces:}$$

$$Q^{\circ} = 73.5294 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{Q^{\circ} \times b} = 0.362, \text{ entonces:}$$

$$b = 0.0375 \text{ L/mg}$$

3.4.4.2 Modelo de Freundlich:

La isoterma teórica de Freundlich es:

$$q_e = K \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(3.11)$$

Linealizando, tenemos:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n \times \log C_e} \dots\dots\dots(3.12)$$

Donde:

q_e = Cantidad sorbida de Cr(VI) en el equilibrio por QCE (mg/g)

K = Constante de Freundlich

n = Índice de Freundlich

C_e = Concentración de equilibrio de Cr(VI) (mg/L)

Observación:

Cr(VI) = Sorbato

QCE = Sorvente

Ahora veremos las gráficas de la linealización de la isoterma de Freundlich para las tres masas (50, 100 y 200 mg) de QCE y con los datos obtenidos de la pendiente y la ordenada en el origen se calculó el índice (n) y la constante (K) respectivamente.

A) Modelo de Freundlich para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5:

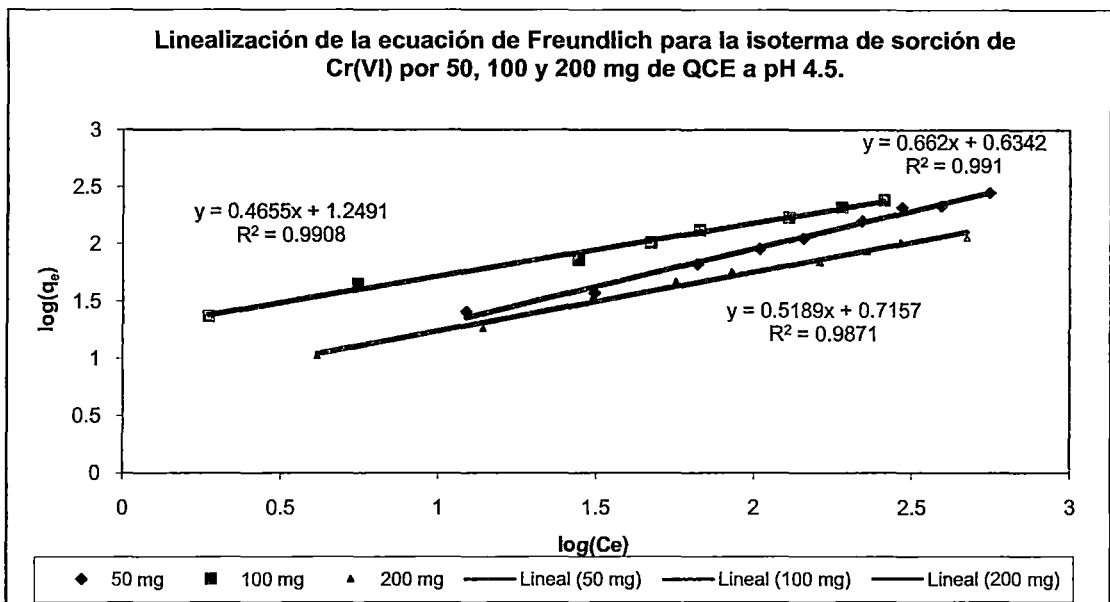


Figura nº 3.18: Linealización de la ecuación de Freundlich para la Isoterma de sorción de Cr(VI) con 50, 100 y 200 mg de QCE a pH 4.5.

Del gráfico 3.18:

Para 50 mg:

$$\frac{1}{n} = 0.662, \text{ entonces:}$$

$$n = 1.51 = 2$$

$$\log K = 0.6342, \text{ entonces:}$$

$$K = 4.30725$$

Para 100 mg:

$$\frac{1}{n} = 0.4655, \text{ entonces:}$$

$$n = 2.148 = 2$$

$$\log K = 1.2491, \text{ entonces:}$$

$$K = 17.746$$

Para 200 mg:

$$\frac{1}{n} = 0.5189, \text{ entonces:}$$

$$n = 1.93 = 2$$

$$\log K = 0.7157, \text{ entonces:}$$

$$K = 5.19637$$

En resumen podemos poner una tabla de los parámetros encontrados por la linealización de las isotermas teóricas de Langmuir y Freundlich:

Tabla n° 3.5: Parámetros calculados para las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Masa de QCE (mg)	50	100	200
Isoterma de Langmuir			
Q° (mg/g)	181.8182	144.9275	73.5294
b (L/mg)	0.0121	0.0984	0.0376
R^2	0.9289	0.9592	0.9452
Isoterma de Freundlich			
K_F	4.3073	17.746	5.1964
n	2	2	2
R^2	0.9210	0.9710	0.9571

En la tabla 3.5 se puede observar que la sorción de Cr(VI) en QCE siguió el modelo de la isoterma teórica de Freundlich, pues los puntos de la isoterma se ajustaron más a la linealización de la ecuación de Freundlich que a la de Langmuir y esto lo demostró las constantes de Pearson al cuadrado (R^2) de las masas de 50, 100 y 200 mg de sorbente: 0.9910, 0.9908 y 0.9871 respectivamente. Estos últimos datos numéricos indicaron que los datos experimentales para la realización de las isotermas de sorción se ajustaron mejor al modelo predicho por Freundlich, el cual dedujo un modelo neto de fisisorción y que su linealización de su modelo teórico de isoterma se ajustó de manera perfecta a los datos encontrados de manera experimental. Por tanto el grupo de amonio cuaternario del QCE interactuó electrostáticamente con Cr(VI), en su forma de HCrO_4^- a pH 4.5. Además la sorción se dio en monocapa y en multicapa, esto por la forma que presento las isotermas de sorción (2 máximos de sorción).

3.4.5 Pruebas gráficas adicionales de isotermas de sorción

A modo de comparación se hizo corridas de equilibrio de los biopolímeros en polvo (Q, QE, QC y QCE) para observar el mejor comportamiento de sorción del Cr(VI) frente al QCE.

En la figura 3.19 se muestra las isotermas de sorción del Cr(VI) de estos sorbentes a pH 4.5.

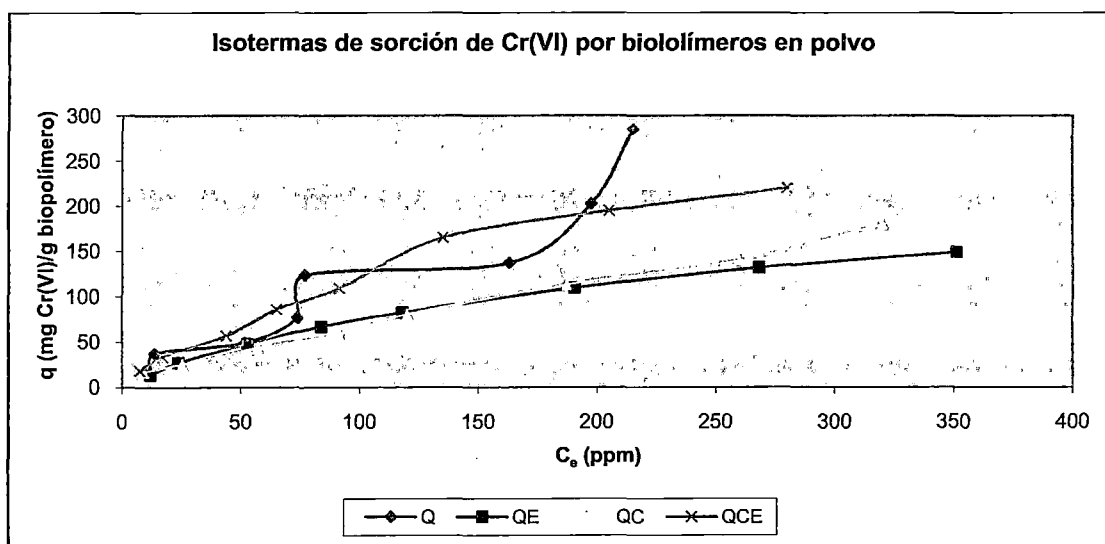


Figura n° 3.19: Isotermas de sorción del Q, QE, QC y QCE a pH 4.5.

Se puede ver en la figura 3.19 que el QCE es el que sorbió mayor cantidad de Cromo (VI) en las mismas condiciones que el QE y QC.

Se apreció también que el Q adquirió buena capacidad de sorción del Cr (VI). El problema con este sorbente es que se disolvió rápido en medio ácido (pH = 4.5) y además tuvo varias capas de sorción, esto conllevó a que pueda sufrir desorción del sorbato por convección.

Entonces se puede decir que por su adecuada estabilidad y captación, el QCE tuvo mejor capacidad de sorción que los demás biopolímeros.

Se ajustó estas isothermas experimentales a las ecuaciones teóricas de Langmiur y Freundlich para ver a qué modelo se adecuan mejor.

3.4.5.1 Modelo de Langmiur:

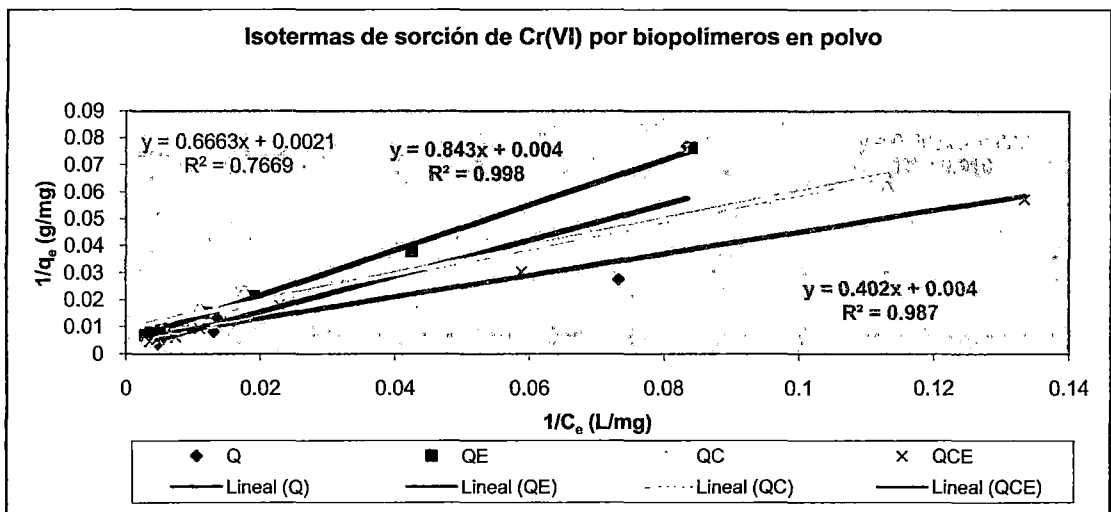


Figura n° 3.20: Isotermas experimentales de Q, QE, QC y QCE ajustadas al modelo teórico de Langmiur.

En la figura 3.20 podemos resaltar los parámetros importantes de la ecuación de Langmiur y ver que isoterma se ajusta mejor a este modelo, para eso nos fijamos en la constante de Pearson al cuadrado (R^2).

Tabla n° 3.6: Parámetros de la ecuación de Langmiur para las isothermas experimentales del Q, QE, QC y QCE.

Parámetros	Q	QE	QC	QCE
Q° (mg/g)	476.1905	222.2222	106.383	208.3333
b (L/mg)	0.003152	0.005337	0.018669	0.011919
R ²	0.7669	0.9981	0.9166	0.9876

En la tabla 3.6 se muestra que la isoterma que mejor se ajusta al modelo de Langmiur es la del QE, pues su R² es el mayor de todos (0.9981), luego le siguen el QCE (0.9876), el QC (0.9166) y finalmente el Q (0.7669).

3.4.5.2 Modelo de Freundlich:

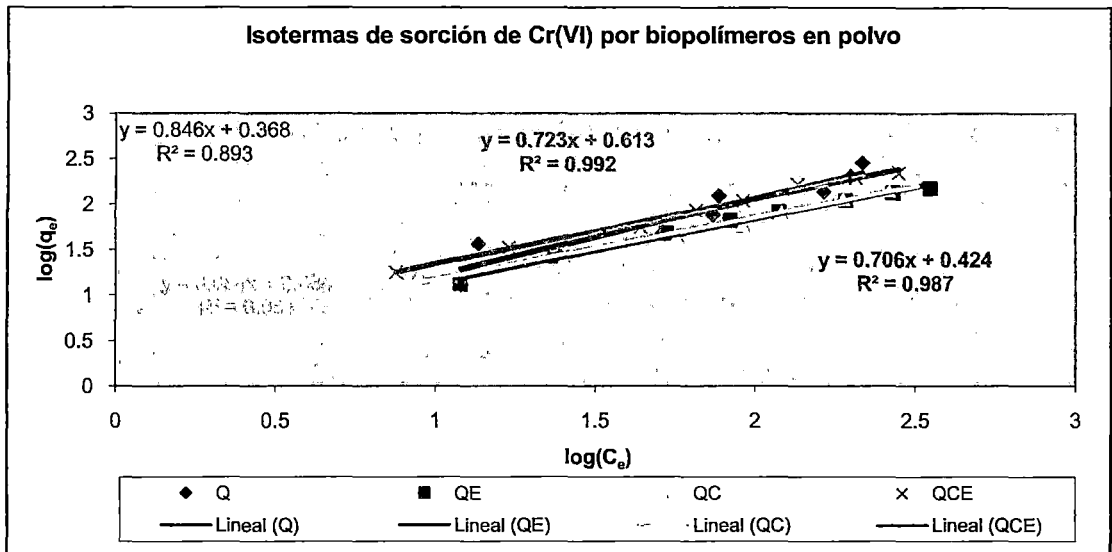


Figura n° 3.21: Isothermas experimentales de Q, QE, QC y QCE ajustadas al modelo teórico de Freundlich.

En la gráfica 3.21 se muestra que la isoterma del QCE se ajusta mejor al modelo, porque su R² es el mayor de todos (0.9920), luego le siguen el QE (0.987), el QC (0.981) y finalmente el Q (0.893). Esto se aprecia mejor en la siguiente tabla, la cual tiene también los parámetros de la ecuación de Freundlich.

Tabla n° 3.7: Parámetros de la ecuación de Freundlich para las isotermas experimentales del Q, QE, QC y QCE.

Parámetros	Q	QE	QC	QCE
n	1.18	1.42	1.46	1.38
K	2.33507	2.65705	3.0493	4.10393
R^2	0.993	0.9577	0.9317	0.9220

3.5 Cinética de sorción de Cr(VI) por QCE

En esta sección veremos la cinética de sorción a un pH de 4.5 y 9.5, para saber el mecanismo de reacción de las especies (sorbato y sorbente) que interactúan y además la velocidad con la que ocurre este tipo de reacción.

pH = 4.5

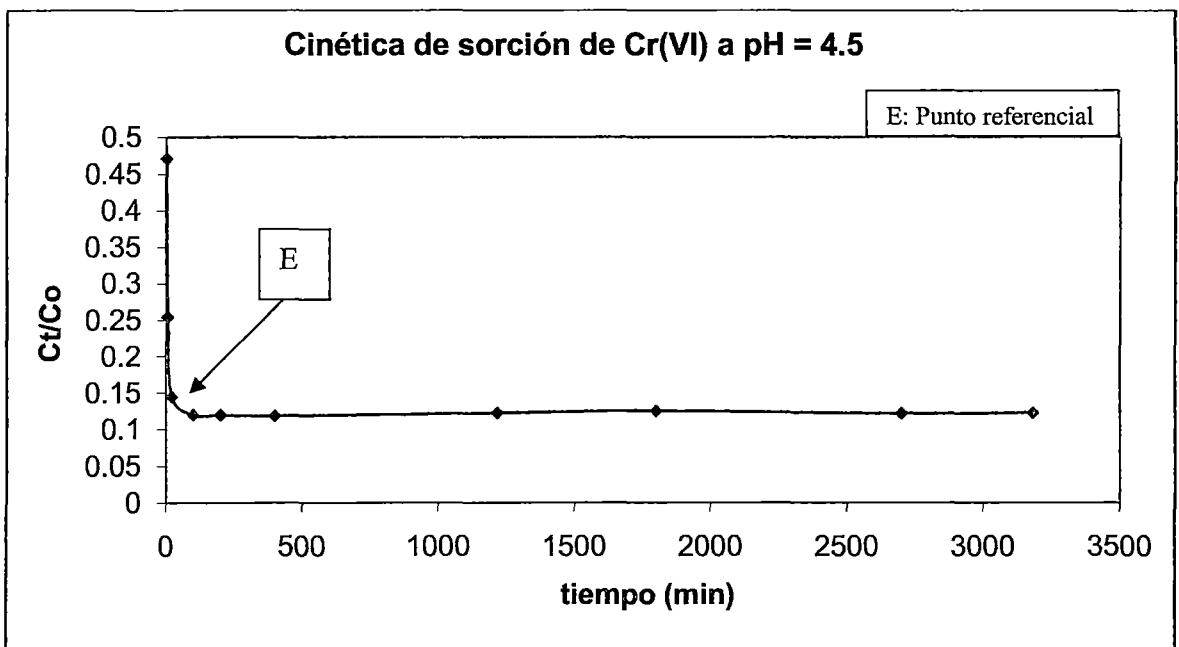


Figura n° 3.22: Cinética de sorción de Cr(VI) por QCE a pH 4.5.

En el gráfico 3.22 se pudo observar que a medida que pasó el tiempo, la concentración de la solución de Cr(VI) disminuyó en la solución inicial, debido a que el QCE estuvo sorbiendo en cada momento mayor cantidad del Cr(VI) hasta el punto “E”. En el que

este sorbente llegó a un valor constante de sorción, conocido como concentración de equilibrio.

Si ajustamos los puntos, que son paralelos al eje del tiempo (abscisa) del gráfico 3.22, a una recta y determinamos por extrapolación la ordenada en el tiempo 0, podremos calcular la cantidad sorbida de Cr (VI) por QCE en el equilibrio (q_e).

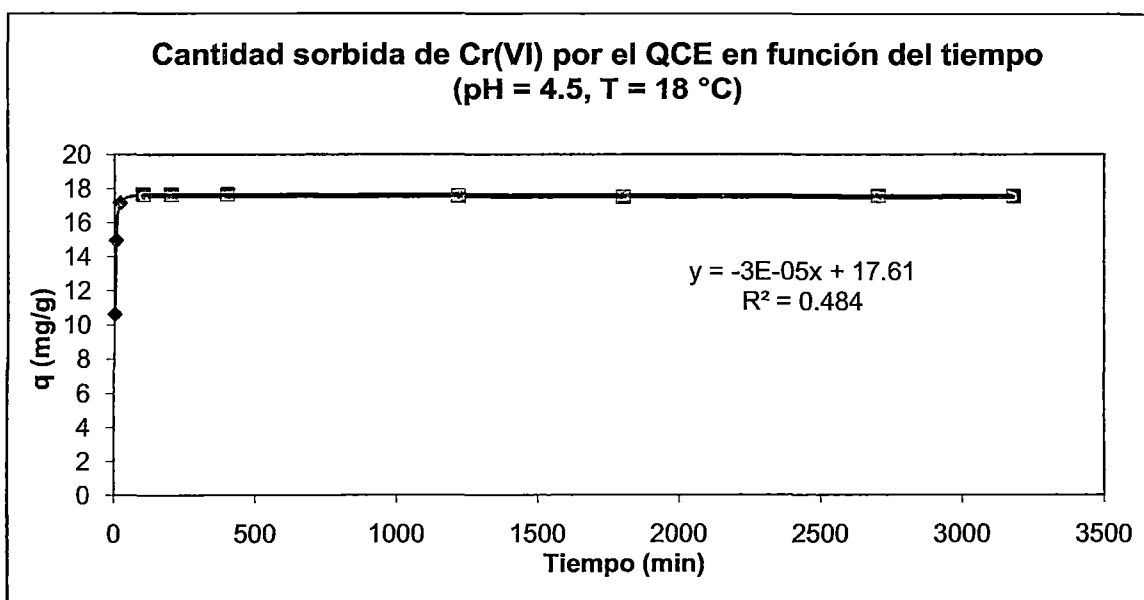


Figura n° 3.23: Cantidad sorbida de Cr(VI) por QCE en función del tiempo a un pH de 4.5 y una temperatura de 18° C.

Del gráfico 3.23:

$x = t = 0$, entonces:

$y = q_e = 17.611 \text{ mg/g}$

pH = 9.5

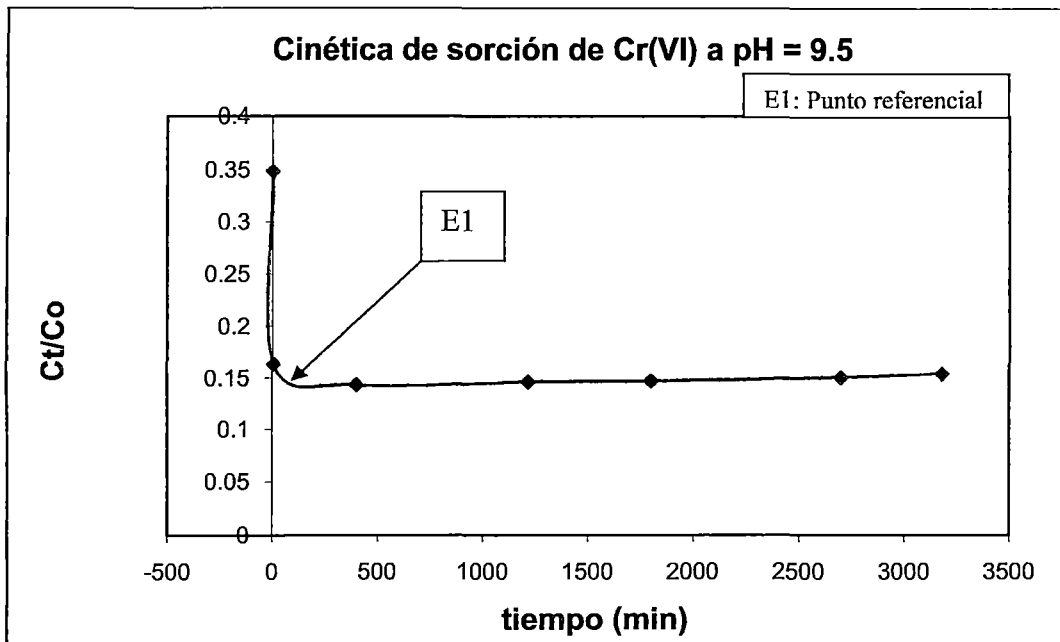


Figura n° 3.24: Cinética de sorción de Cr(VI) por QCE a pH 9.5.

Se pudo observar en el gráfico 3.24 que hasta el punto “E1” existió una disminución rápida de la concentración de Cr(VI) en la solución inicial, debido a la sorción de este metal. Luego de este punto se mantuvo la concentración del sorbato en un valor prácticamente constante, conocido como concentración de equilibrio.

Del mismo modo que el caso anterior (pH 4.5), se ajustó los puntos que son paralelos al eje tiempo a una recta para calcular por extrapolación la cantidad sorbida de Cr(VI) en el equilibrio (q_e).

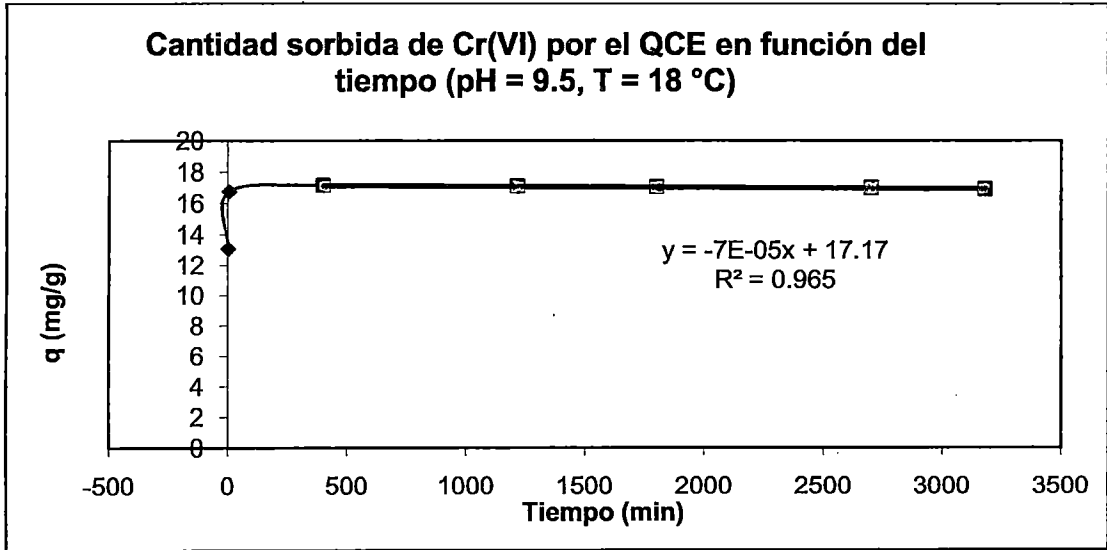


Figura n° 3.25: Cantidad sorbida de Cr(VI) por QCE en función del tiempo a un pH de 9.5 y una temperatura de 18° C.

Del gráfico 3.25:

$x = t = 0$, entonces:

$y = q_e = 17.170 \text{ mg/g}$

3.5.1. Ecuación de pseudo-primer-orden [47]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} \times t \dots\dots\dots(3.13)$$

Donde:

q_e = Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el equilibrio (mg/g)

q_t = Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el tiempo (mg/g)

K_1 = Constante cinética de pseudo-primer-orden (min^{-1})

t = Tiempo (min)

Veamos ahora si la ecuación de pseudo-primer-orden se ajusta a los puntos determinados experimentalmente a un pH de 4.5.

pH = 4.5

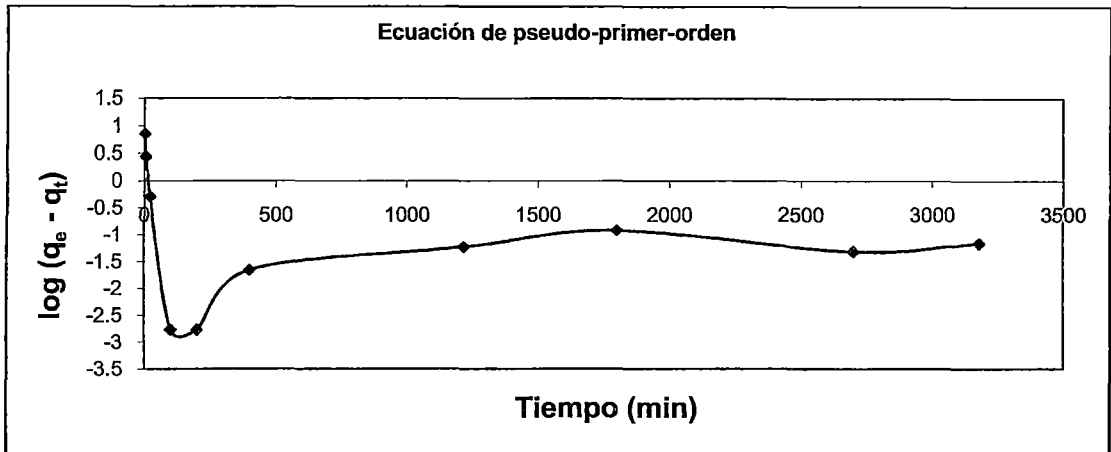


Figura n° 3.26: Ecuación de pseudo-primer-orden a pH 4.5.

Del gráfico 3.26 se puede decir que el mecanismo de sorción de Cr(VI) por QCE no tuvo una ecuación de velocidad de orden 1, pues no se mostró un comportamiento lineal en la sorción.

pH = 9.5

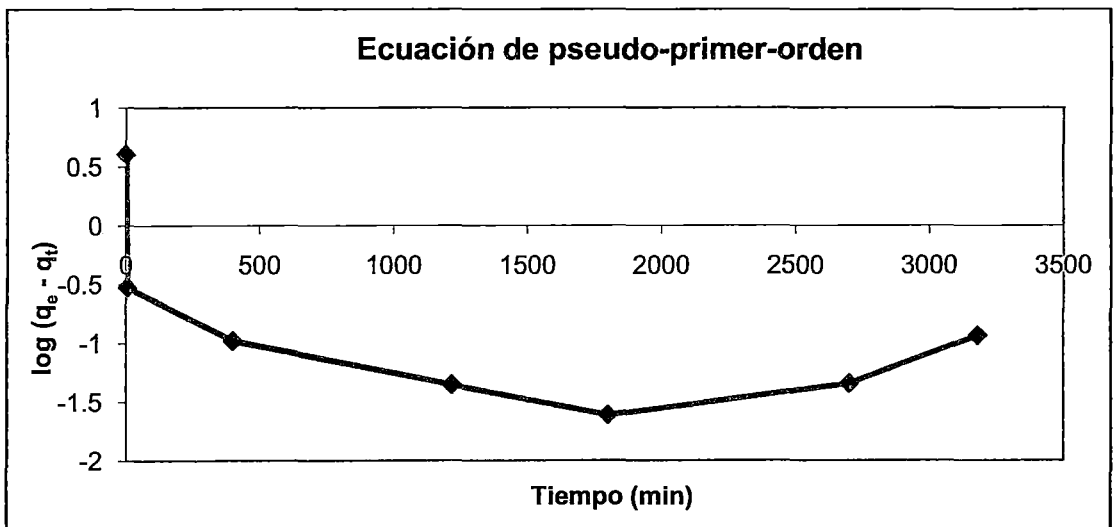


Figura n° 3.27: Ecuación de pseudo-primer-orden a pH 9.5.

Del mismo modo que el caso anterior (pH 4.5), el mecanismo de sorción de Cr(VI) por QCE no tuvo una ecuación de velocidad de orden 1, pues no se mostró un comportamiento lineal en la sorción.

3.5.2 Ecuación de pseudo-segundo-orden [48]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots\dots\dots(3.14)$$

Donde:

q_e = Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el equilibrio (mg/g)

q_t = Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el tiempo (mg/g)

K_2 = Constante cinética de pseudo-segundo-orden ($g \times mg^{-1} \times min^{-1}$)

t = tiempo (min)

Veamos que es lo que ocurre si ajustamos los puntos obtenidos experimentalmente a la ecuación de pseudo-segundo-orden a pH 4.5 y 9.5:

pH = 4.5

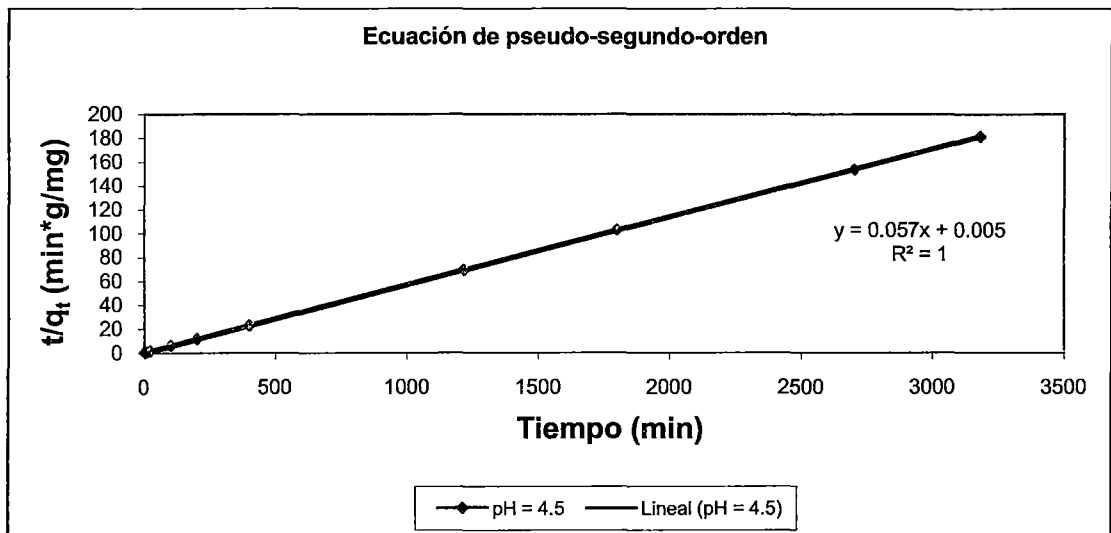


Figura n° 3.28: Ecuación de pseudo-segundo-orden a pH 4.5.

Del gráfico 3.28:

$\frac{1}{q_e} = 0.057$, entonces:

$$q_e = 17.544 \text{ mg/g}$$

Además:

$$\frac{1}{K_2 q_e^2} = 0.0054, \text{ entonces:}$$

$$K_2 = 0.60167 \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.5$$

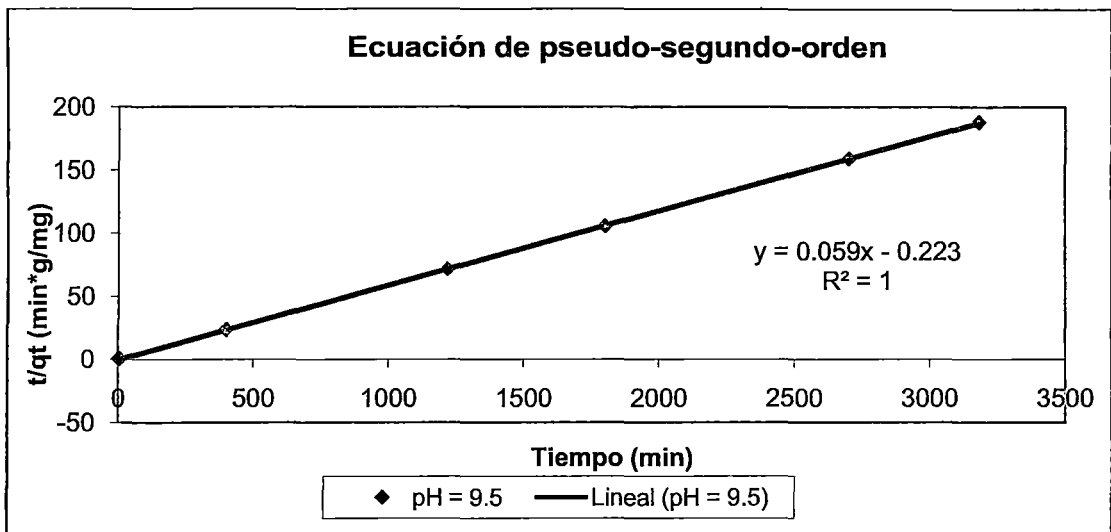


Figura n° 3.29: Ecuación de pseudo-segundo-orden a pH 9.5.

Del gráfico 3.29:

$$1/q_e = 0.059, \text{ entonces:}$$

$$q_e = 16.949 \text{ mg/g}$$

Además:

$$1/(K_2 q_e^2) = 0.223, \text{ entonces:}$$

$$K_2 = 0.01561 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Resumiendo los parámetros cinéticos, se tiene:

Tabla nº 3.8: Resumen de los parámetros cinéticos:

pH	Co (mg/L)	q _e (mg/g)(experimental)	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden	
			R ²	k ₂ (g*mg ⁻¹ *min ⁻¹)	q _e (mg/g)(calculado)
4.5	99.7	17.611	0.0126	0.6017	17.544
9.5	99.98	17.170	0.4142	0.0241	16.949

La tabla 3.8 indicó que la cinética de sorción de Cr(VI) fue de orden 2, pues la constante de Pearson al cuadrado fue 1 (pH 4.5 y 9.5), lo cual indicó que el comportamiento cinético se ajustó de manera excelente a la ecuación de pseudo-segundo-orden (comportamiento lineal). Esto último significó que el QCE sorbió al Cr(VI) de la siguiente manera:

En el equilibrio, a pH 4.5:



Donde:

A: sorbato, Cr(VI) en su forma HCrO₄⁻.

S: Superficie de sorción (sorbente), QCE.

Dividiendo a la ecuación (3.15) entre S se tiene:

$$2 \frac{A}{S} + 2 \leftrightarrow 2 \frac{A-S}{S}, \text{ pero resulta que:}$$

q_t = $\frac{A-S}{S}$: Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el tiempo ($\frac{mg}{g}$).

q_e - q_t = $\frac{A}{S}$: Cantidad que falta sorber de Cr(VI) por el QCE para llegar al equilibrio ($\frac{mg}{g}$).

q_e = Cantidad sorbida de Cr(VI) por el QCE en el equilibrio ($\frac{mg}{g}$).

La velocidad de una reacción se define como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(3.16)$$

Donde:

K_2 : constante de velocidad de segundo orden.

t: tiempo (min.)

$$\frac{(q_e \times dq_t)}{(q_e - q_t)^2} = K_2 \times q_e \times dt$$

$$\frac{[dq_t \times (q_e - q_t + q_t)]}{(q_e - q_t)^2} = K_2 \times q_e \times dt$$

$$\frac{[dq_t \times (q_e - q_t) + dq_t \times q_t]}{(q_e - q_t)^2} = K_2 \times q_e \times dt$$

$$d\left[\frac{q_t}{q_e - q_t}\right] = d(K_2 \times q_e \times t)$$

$$q_e - q_t = \left[\frac{q_t}{(K_2 \times q_e)t}\right]$$

$$\frac{[t \times (q_e - q_t)]}{q_t} = \left[\frac{1}{K_2 \times q_e}\right]$$

$$t \times \left[\frac{q_e - q_t}{q_e \times q_t}\right] = \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2}\right]$$

$$t \times \left(\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e}\right) = \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2}\right]$$

$$\left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2}\right] = \frac{t}{q_t} - \frac{1}{q_e} \times t$$

Ordenando obtenemos la ecuación de pseudo-segundo-orden, mencionado anteriormente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots\dots\dots(3.17)$$

De manera parecida se demuestra para pH 9.5.

Por lo anterior las cantidades sorbidas en el equilibrio (valor calculado), tanto a pH 4.5 como 9.5 fueron muy cercanas al valor experimental (teórico). Estos valores se mostraron en la tabla 3.8.

3.5.3 Pruebas gráficas adicionales de Cinética de sorción:

Se muestra en la figura 3.30 la cinética de sorción del Cr (VI) de los 4 biopolímeros: Q, QE, QC y QCE.

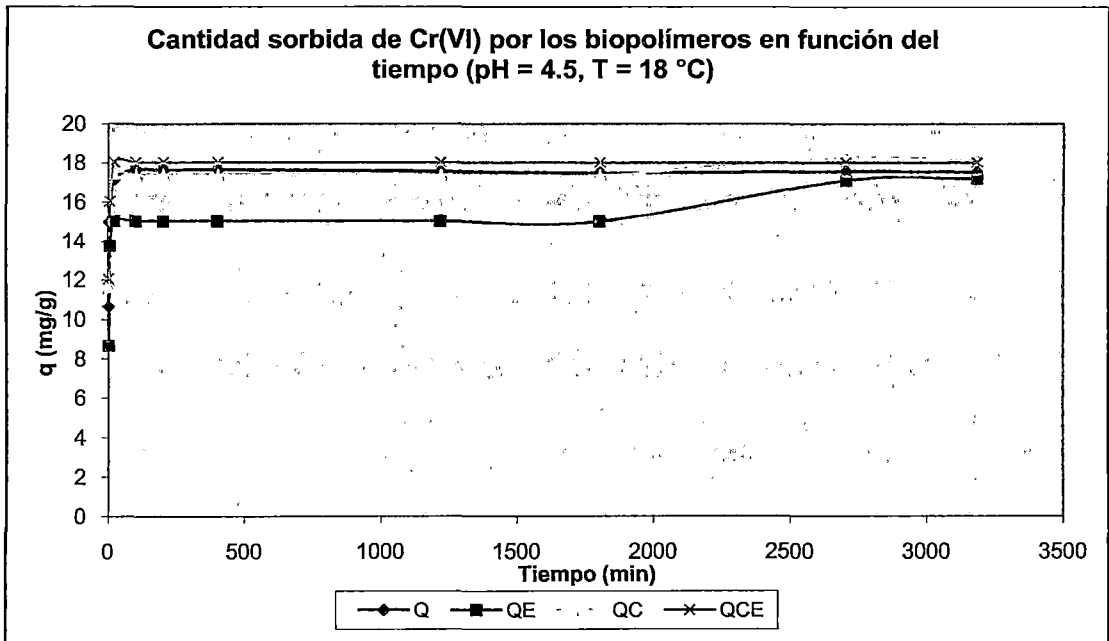


Figura n° 3.30: Cinética de sorción del Cr (VI) por el Q, QE, QC y QCE a pH 4.5 y T = 18 °C.

Se puede apreciar en la figura 3.30 que el QCE tiene la mejor cinética de sorción del Cr (VI) que los demás biopolímeros (Q, QE y QC). Además se ha encontrado que todas estas cinéticas siguen el mecanismo de segundo orden, según la ecuación teórica planteada anteriormente [48]. Esto porque sus R^2 son 1 y muy próximo a uno. Veamos la figura siguiente.

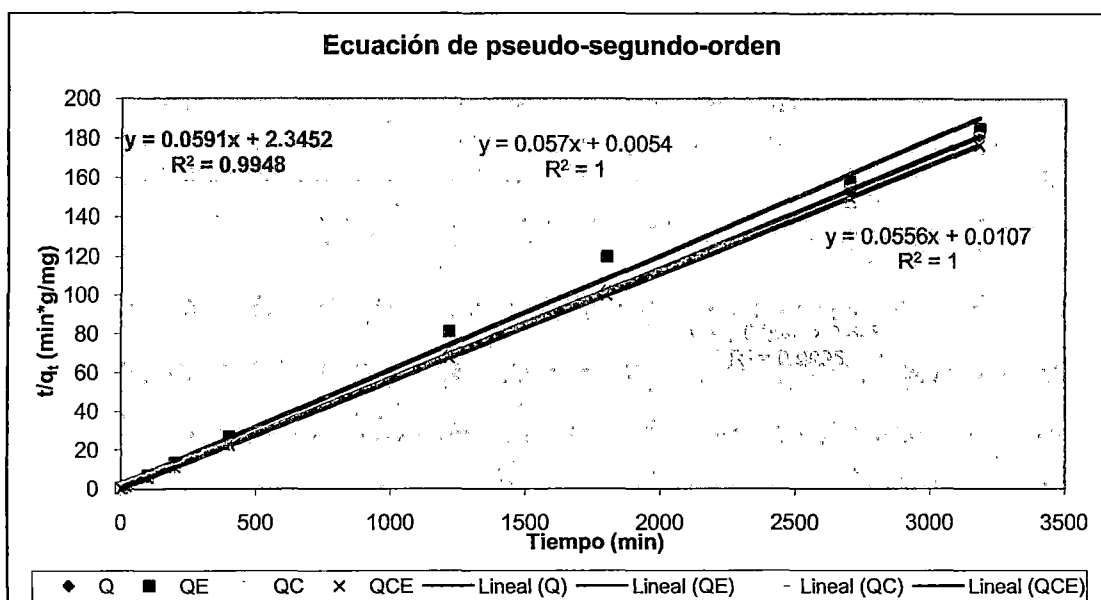


Figura n° 3.31: Linealización de la cinética de sorción de Cr (VI) por el Q, QE, QC y QCE a una ecuación de segundo orden.

Se resumirá los parámetros de esta ecuación en la tabla 3.9.

Tabla n° 3.9: Parámetros cinéticos de segundo orden del Q, QE, QC y QCE.

Parámetros	Q	QE	QC	QCE
q_e (mg/g)	17.544	16.92	18.05	17.985
K_2 (g*mg ⁻¹ *min ⁻¹)	0.60167	0.00149	0.00307	0.28891
R^2	1	0.9948	0.9948	1

Como vemos en la tabla 3.9 los R^2 son 1 para el QCE y Q, mientras que muy próximo a 1 para el QE y el QC. Esto indica que la cinética preferencial que siguen estos biopolímeros al sorber el agente cancerígeno es de segundo orden según la ecuación dada. Por lo que se concluye que la reacción entre sorbato y sorbente fue de uno a uno.

3.6 Desorción de Cr(VI) del QCE

Para evaluar la regeneración del QCE se estudió la desorción del Cr(VI).

En la siguiente tabla se puede observar el porcentaje de desorción de Cr(VI), utilizando diferentes concentraciones de NaCl/NaOH a pH de 4.5 y 9.5.

Tabla n° 3.10: Porcentaje de desorción de Cr(VI) utilizando diferentes concentraciones de NaCl/NaOH.

pH	Solución de desorción	Concentración (mol/L)	% de desorción
4.5	NaCl/NaOH	0.01	28.48
		0.1	37.17
		1.0	99.78
9.5	NaCl/NaOH	0.01	21.36
		0.1	27.05
		1.0	99.32

Se puede apreciar en la tabla 3.10 que la desorción de Cr(VI) del QCE se dio de manera casi total tanto a pH 4.5 como a 9.5 (pH de sorción), cuando se utilizó una solución de NaCl/NaOH de 1.0 M para la desorción. Estos valores son 99.78 % y 99.32 % respectivamente. Se puede ver también que a medida que se incrementó la concentración de NaCl/NaOH, aumentó también el porcentaje de desorción, esto se debió al cambio brusco de pH, de ácido a básico (para pH 4.5) y de básico a más básico (para pH 9.5). En el primer caso (ácido a básico), los iones OH^- por ser buenos grupos nucleófilos hicieron un intercambio iónico entre grupos OH^- y HCrO_4^- en el grupo de amonio cuaternario (carga positiva), siendo estos últimos desplazados a la disolución, favoreciendo de esta manera la desorción.

En el caso del cambio de un medio básico a uno más básico, entró a tallar la competencia de los iones hidroxilo con los iones CrO_4^{2-} , donde estos últimos fueron desplazados por los iones OH^- , por su menor tamaño, mayor migración (mayor campo eléctrico) y difusión (mayor concentración en el seno de la disolución) [69] favoreciendo la desorción del Cr(VI). Cabe recalcar que se necesitó dos moles de iones OH^- para desplazar a una mol de iones CrO_4^{2-} , pero esto último fue posible por el exceso de iones hidroxilo.

3.7 Pruebas adicionales de caracterización

Se realizaron pruebas adicionales de caracterización para conocer la estructura superficial y la estabilidad de los biopolímeros. Estas fueron Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para el QC, QCE, QC-Cr y QCE-Cr; Análisis Termogravimétrico (TGA) para el QC, QCE, QC-Cr y QCE-Cr. Estas técnicas se muestran a continuación:

3.7.1 Microscopía electrónica de barrido o exploración (SEM):

En la figura 3.32 se muestra las fotografías SEM del Quitosano Cuaternizado virgen (QC, a) y el sorbido con Cr(VI) (QC-Cr, b) a pH de 4.5. Los puntos brillantes en la foto “b” indican la presencia del agente contaminante (Cr(VI)) en la superficie del sorbato. El tamaño de cada punto brillante varia (de 10 a 100 μm) debido a que la distribución del agente contaminante no está homogéneamente distribuido (partículas dispersas que no tienen forma definida) en toda la superficie del sólido.

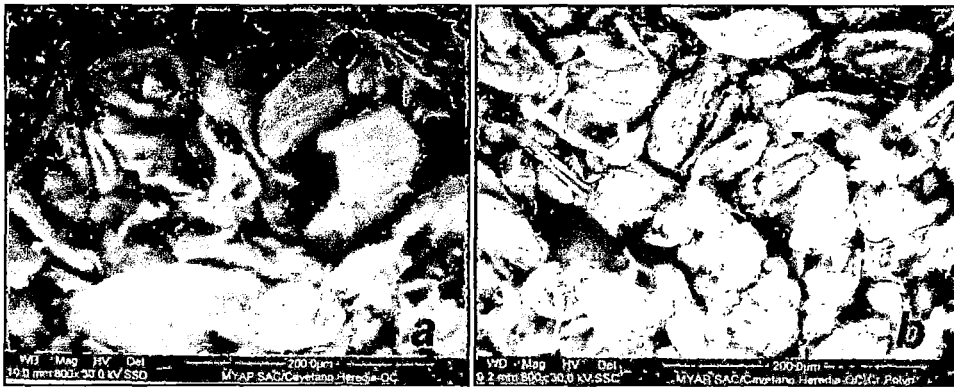


Figura n° 3.32: Fotos SEM del QC virgen (a) y el QC sorbidos con Cr(VI) (b).

Del mismo modo que el caso anterior la figura 3.33 muestra las imágenes SEM del Quitosano Cuaternizado Entrecruzado con glutaraldehido virgen (QCE, c) y el sorbido con Cr(VI) (QCE-Cr, d). los puntos brillantes indican la presencia del agente carcinógeno en la superficie del QCE. El tamaño de estos puntos varian en tamaño (de 100 a 180 μm) mayor que en el QC, ya que las partículas del QCE en este caso fueron más compactas o aglomeradas, debido posiblemente al entrecruzamiento con glutaraldehido. En este caso las partículas de QCE no presentaron una forma definida.

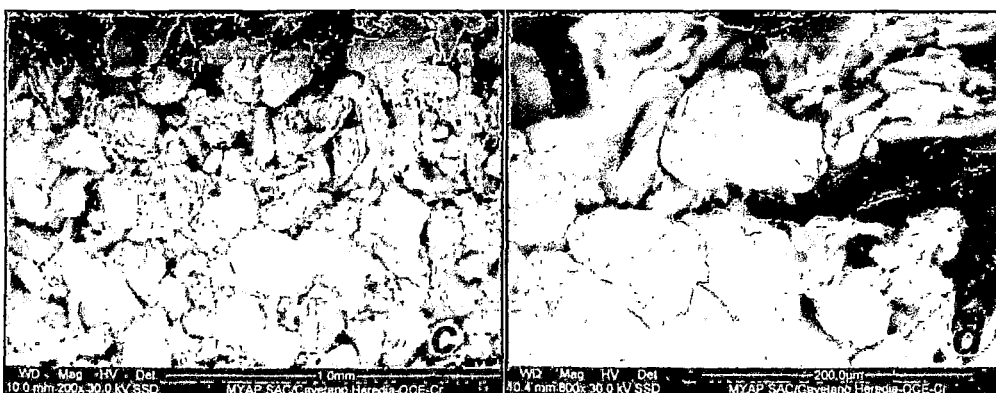


Figura n° 3.33: Fotos SEM del QCE virgen (c) y el QCE sorbidos con Cr(VI) (d).

3.7.2 Análisis Termogravimétrico (TGA):

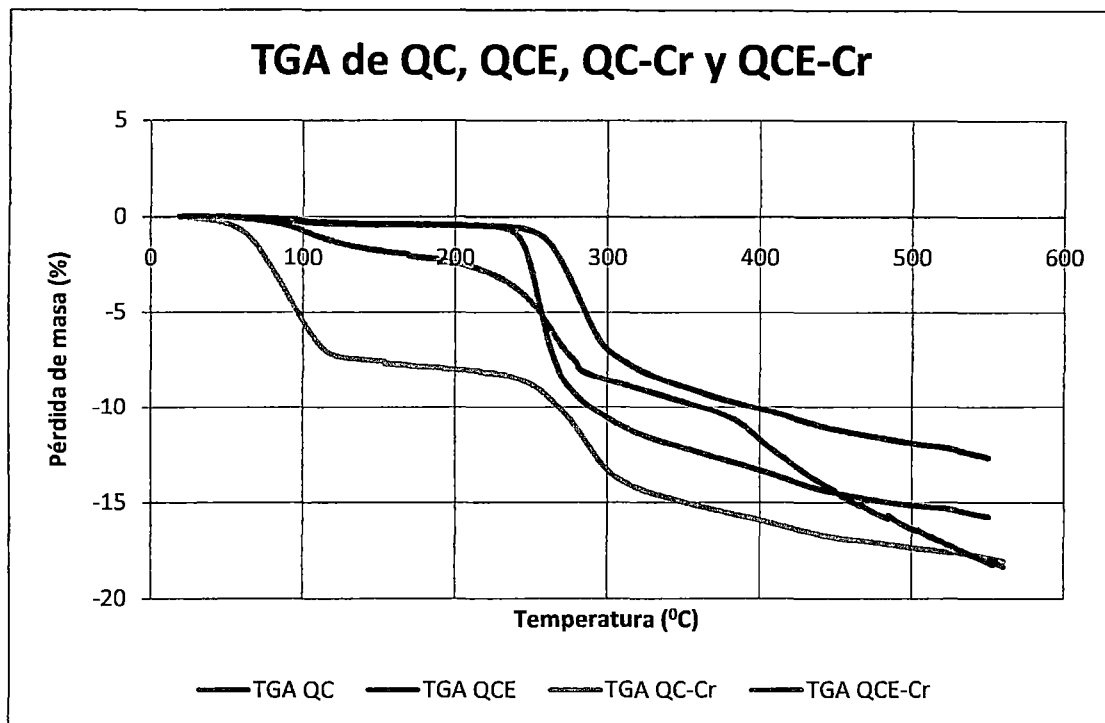


Figura n° 3.34: Termograma de QC, QCE, QC-Cr y QCE-Cr.

De la figura 3.34 se puede apreciar que el compuesto más estable es el QCE (gráfico de color rojo), ya que pierde masa a mayores temperaturas. Esta estabilidad se debe al entrecruzamiento con glutaraldehído del QC, que le da mayor resistencia al compuesto (QCE); el QC-Cr (gráfico de color verde) por su parte presenta menor estabilidad que todos los compuestos, pues pierde masa a menores temperaturas. Este comportamiento probablemente se debe a la desorción en monocapa y en multicapa del Cr(VI) (pH = 4.5) en la superficie del QC [53-57]; el QC (gráfico de color azul) presenta una estabilidad intermedia entre el QCE y el QC-Cr, pero con el QCE-Cr (gráfico de color morado) tiene mayor estabilidad hasta aproximadamente 250 °C, luego esta estabilidad se invierte hasta aproximadamente 450 °C, luego de la cual nuevamente permanece la mayor resistencia del QC frente al QCE-Cr. Este comportamiento probablemente se debe a la pérdida en monocapa y en multicapa del Cr(VI) (pH = 4.5) en la superficie del QCE, que hace menos estable al QCE. También se observó pérdida de agua (100 °C) en los cuatro biopolímeros que representó menos del 1 %.

Entonces el orden de estabilidad es:

$$\text{QCE} > [\text{QC} > \text{QCE-Cr} \{(25, 250 \text{ °C}) \cup (450, 550 \text{ °C})\}; \text{QC} < \text{QCE-Cr} (250, 450 \text{ °C})] > \text{QC-Cr}.$$

CAPITULO 4

CONCLUSIÓN

Las conclusiones del presente trabajo son:

1. Se ha preparado la sal de quitosano cuaternizado (SQC), haciendo reaccionar quitosano (Q) con cloruro de trimetil amonio glicidil (CTAG), que se ha verificado por espectroscopia infrarroja y valoración conductimétrica. Además se logró el entrecruzamiento de la SQC con glutaraldehído (QCE), pues se observó mayor estabilidad del QCE en soluciones ácidas y básicas. Esta mayor estabilidad se verificó por análisis termogravimétrico.
2. La caracterización de la SQC por espectroscopia infrarroja mostró que los picos que aparecieron a 3300 cm^{-1} en el espectro de quitosano (figura 3.1), desaparecieron en el espectro del compuesto preparado (figura 3.5), debido a que probablemente se perdió el grupo $-\text{NH}_2$ y a 1482 cm^{-1} apareció un nuevo pico, el cual se atribuye a la tensión angular asimétrica de los hidrógenos de los metilos del grupo cuaternario (figura 3.5). por valoración conductimétrica se encontró que el grado de cuaternización del grupo amino del quitosano fue de 2.89 mmol/g . El análisis SEM mostró una superficie más compacta o aglomerada en el QCE respecto del QC y el análisis de TGA mostró al QCE como el más estable, pues se descompuso a mayores temperaturas que los demás biopolímeros.
3. Según estudios realizados por equilibrio, se encontró que la isoterma de sorción de Cr(VI) siguió el modelo teórico de Freundlich. La cinética de sorción de Cr(VI) sobre el QCE siguió un mecanismo de velocidad de segundo orden. El pH óptimo para la sorción fue encontrado a 4.5, donde la especie predominante y más fácilmente sorbible fue el ion HCrO_4^- . El porcentaje de remoción del metal contaminante fue de 73.94 %. Por último el estudio de desorción de Cr(VI) del QCE, que resultó con un porcentaje que llegó a 99.78 % a pH 4.5.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] GALVAO & COREY, cromo, OMS, 1987.
www.bvsde.paho.org/bvsea/e/fulltext/cromo/cromo.pdf
water.epa.gov/drink/.../upload/Cromo-VI-enelaguapotable_QAs.pdf
- [2] COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1979.
- [3] BRUHN, et al., 1997, TAPIA, 1997.
- [4] GUIDELINES FOR CANADIAN DRINKING WATER QUALITY, 1978.
- [5] CROMO www.ecoport.com
- [6] GIL PAVAS, Edison. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres utilizando ceniza volante. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (jun 1998), N°.16; p. 25.
- [7] ARBELAEZ PATIÑO, María Luisa. Identificación y cuantificación de residuos peligrosos producidos en el sector industrial del municipio de Manizales. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales 1998.
- [8] MAPALE Susana. Los tóxicos ambientales y su impacto sobre la salud.
www.ecoport.com
- [9] QUER, Brossa . Toxicología industrial. Salvat Editores. Mallorca Barcelona España.
- [10] Crescenzi, V., Imbriaco D., Lárez C., Dentini M. y Ciferri A., *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 2873-2880 (1995).
- [11] M.F. Burriel, L.F. Conde, A.S. Jimeno, H.J. Méndez, in: S.A. Paraninfo (Ed.), *Química Analítica Cualitativa*, Madrid, 1994, p. 598.
- [12] Dionex, Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996.
http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428_tn26.pdf.
- [13] Veera M. Boddu and Edgar D. Smith. A COMPOSITE CHITOSAN BIOSORBENT FOR ADSORPTION OF HEAVY METALS FROM WASTEWATERS. U.S. Army Engineer Research & Development Center, Construction Engineering Research Laboratory. P.O. Box 9005, Champaign, IL 61826-9005.
- [14] Muzzarelli R. "Chitin". Editorial Pergamon Press. Primera edición, pag. 2 (1974).
- [15] Gudmund Skjak-Braek, Thorleif anthonsen, Paúl Sandford, *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application*, New York, Elsevier, 1989, 23-101.

- [16] Hirano S., Noishiki Y., Kinugawa J., Highasijima H. y Hayashi T. "Advances in Biomedical Polymers", C. G. Gebelein (editor). Plenum Press, New York, pag. 285 (1997).
- [17] Mi F., Shyu S., Kuan C., Lee S., Lu K. y Jang S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 74(7), 1868-1879 (1999).
- [18] Amici, E. "Sintesi di Reticolati Polimerici. Processi convenzionali e a templatato". Tesis de Grado. Università "La Sapienza", Dipartimento di Chimica. Roma, Italia. Diciembre 1995.
- [19] Lárez, C., Canelón F., Millán E. y Katime I., *Polym. Bull.*, 48, 361-366 (2002).
- [20] Crescenzi, V., Imbriaco D., Lárez C., Dentini M. y Ciferri A., *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 2873-2880 (1995).
- [21] Lárez C., Crescenzi V., Dentini M. y Ciferri A., *Supramolecular Science*, 2, 141-147 (1995).
- [22] Paradossi G., Lisi R., Paci M. y Crescenzi V., *J. Polym. Sci.*, A34, 3417-3425 (1996).
- [23] Yazdani-Pedram M., Retuert J. y Quijada R., *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 923-93 (2000).
- [24] Kim C., Jung B., Choi K. y Kim J., *Kongopo Hwahak*, 7(1), 118-128 (1996).
- [25] Jia Z., Shen D. y Xu W., *Carbohydr. Research*, 333 (1), 1-6 (2001).
- [26] Thanou M., Kotzé A., Scharinghausen T., Luessen H., De Boer A., Verhoef J., Junginger H. J. *Control. Release*, 64(1-3), 15-25 (2000).
- [27] Cai W., Ye Y. y Chem P., *Huanjing Woman Yu Fangzhi*, 21(4), 1-4 (1999).
- [28] Giovannini, P. "Monitoraggio del cromo nei bagni di concia con sensore a chitosano". Tesis de grado. Universidad "La Sapienza", Dipartimento di Chimica. Roma; Italia. 1994.
- [29] Jinrui X. y Bin L., *Analyst*, 119, 1599-1601 (1994).
- [30] Navarro P., Millán E. y Lárez C. Resultados no publicados. Grupo de Electroquímica del Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Venezuela.
- [31] Konovalova I., Stepanova N., Vasilevskii P. y Bereza I., *Russian J. Appl. Chem.*, 74(3), 449-454 (2001).
- [32] Volesky B. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press Inc., Boca Ratón, USA, (1986).

- [33] JEON, C. AND HOLL, W. (2003). Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal. *Water Research.*, 37(19): 4770-4780.
- [34] ZHANG, Y. AND BANKS, C. (2005). A comparison of the properties of Polyurethane immobilized Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research.* 40(4): 788-798.
- [35] TSEZOS, M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hidrometallurgy.* 59 (2-3): 241-243.
- [36] BENAÏSSA, H AND BENGUELLA, H. B. (2002). Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetic by chitin. *Proceeding of international symposium an environmental pollutions control and waste managent.* Tunis. pp 815-822.
- [37] ALSARRA, I. A. et. al., (2002). Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics, *Biomaterials* 23: 3637-3644.
- [38] C.D. Sharma, F.C. Forster, *Wat. Res.* 27 (1993) 1201.
- [39] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *Wat. Res.* 33 (1999) 2469.
- [40] S. Babel, T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater. B* 97 (2003) 219.
- [41] W.S. Wan Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.* 50 (2002) 289.
- [42] S. Quian, G. Huang, J. Jiang, F. He, Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 3216.
- [43] R.A. Muzzarelli, in: *Natural Chelating Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 1973, pp. 144–227.
- [44] G.L. Rorrer, T.Y. Hsien, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2170.
- [45] C.A. Rodrigues, M.C.M. Laranjeira, V.T. Favere, E. Stadler, *Polym.* 39 (1998) 5121.
- [46] ANDRES SOTO BUBERT. *Apuntes de Cinética Química.* Octubre del 2001.
- [47] S. Lagergren, *Zur theorie der sogenannten adsorption gel ster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* 24 (1898) 1–39.
- [48] Y.S. Ho, G. Mckay, *Pseudo-second order model for sorption process*, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [49] es.wikipedia.org/.../Microscopio_electrónico_de_barrido.
- [50] ocw.uc3m.es/.../Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf

-
- [51] Luis G. Parada, G. D. Crespín, R. Miranda e Issa Katime. caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. Revista Iberoamericana de Polímeros 2004 marzo; 5(1): 1-16.
- [52] EWING, G. 1969 Instrumental methods of chemical analysis. International Student Edition. Third edition. McGraw-Hill Book Company. Tokyo. 627 pp.
- [53] Findenegg, G.H. Fundamentals of Adsorption; Engineering Fundation: New York, 1984, pp. 207-218.
- [54] Nolan, J.T.; Mckeehan, T.W.; Danner, R.P.J. Chem. Eng. Data 1981, 26, 112.
- [55] Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723.
- [56] IUPAC Recommendations pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- [57] IUPAC Recommendations pure Appl. Chem. 1994, 66, 1739.
- [58] Tamveer Ahmad Kahn, KoK Khiang Peh, Hung Seng Chin, Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods, J. Pharm Pharmaceut Sci, 5, (2002), 205-212.
- [59] Baxter, A., Dillon. M., Taylor. K.D.A and Roberts. G.A.F., Improved method for IR Determination of Degree of N-acetylation of chitosan. J. Biol. Macromol., 14, (1992), 166-169.
- [60] Ruey-Shin Juang, Huey-Jen Shao. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. Water Research. 36, (2002), 2999-3008.
- [61] Wei wang, Shuquin Bo, Shuqing Li and Wen Qin., Determination of the Mark-Houwink Equation for Chitosan with Different Degrees of deactylation, Int. J. Biol. Macromol, 13, (1991), 281-285.
- [62] Malgorzata Jaworska, Kensuke Sakurai, Pierre Gaudon and Eric Guibal, "Influence of chitosan characteristics on polymer properties I: Crystallographic properties", Polymer International, 52, (2003), 198-205.
- [63] Carlos Brunatti, Hernán De Napoli. Titulaciones conductimétricas. [revista virtual] pag. 5, PDF en : [http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Titulaciones Conductimétricas](http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Titulaciones_Conductimétricas).
- [64] KLEIMAN. I.D. Remoción de cromo de soluciones acuosas por diferentes especies de plantas. Environmental technology, V. 19, 1998; p.1127.
- [65] HAWÑEY, Gessner G. Diccionario de química. Editorial Grijalbo. Barcelona 1986.
-

- [66] LAGREGA D, michael. Gestión de residuos tóxicos, tratamiento, eliminación y recuperación de suelos. Editorial Mc Graw Hill / interamericana de España. Impreso en México 1997.
- [67] Viviane A. Spinelli, Mauro C.M. Laranjeira, Valfredo T. Fávere. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. *Reactive & Functional Polymers* 61 (2004) 347–352.
- [68] GUZMÁN RAMOS, Aldo. Cromo, medio ambiente y salud humana. Comentarios sobre la situación en las toscanas (santa fé Argentina). www.ecoportal.com.ar.
- [69] Bockriz and Reddy. *A Modern Electrochemistry* vol 1, 2nd Ed. Pag: 361-599.
- [70] Sirlei Rosa, Mauro C.M. Laranjeira, Humberto G. Riel, Valfredo T. Fávere, Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions, *155* (2008) 253–260.

ANEXO

A.1 Cálculos

A.1.1 Grado de desacetilación:

A.1.1.1 Método gráfico por espectroscopia infrarroja:

Se sabe que:

$$A = -\log(T), T = T_{\text{muestra}} / T_{\text{blanco}} = T_m / T_b \text{ -----(a.1)}$$

Donde:

T = Transmitancia

A = Absorbancia

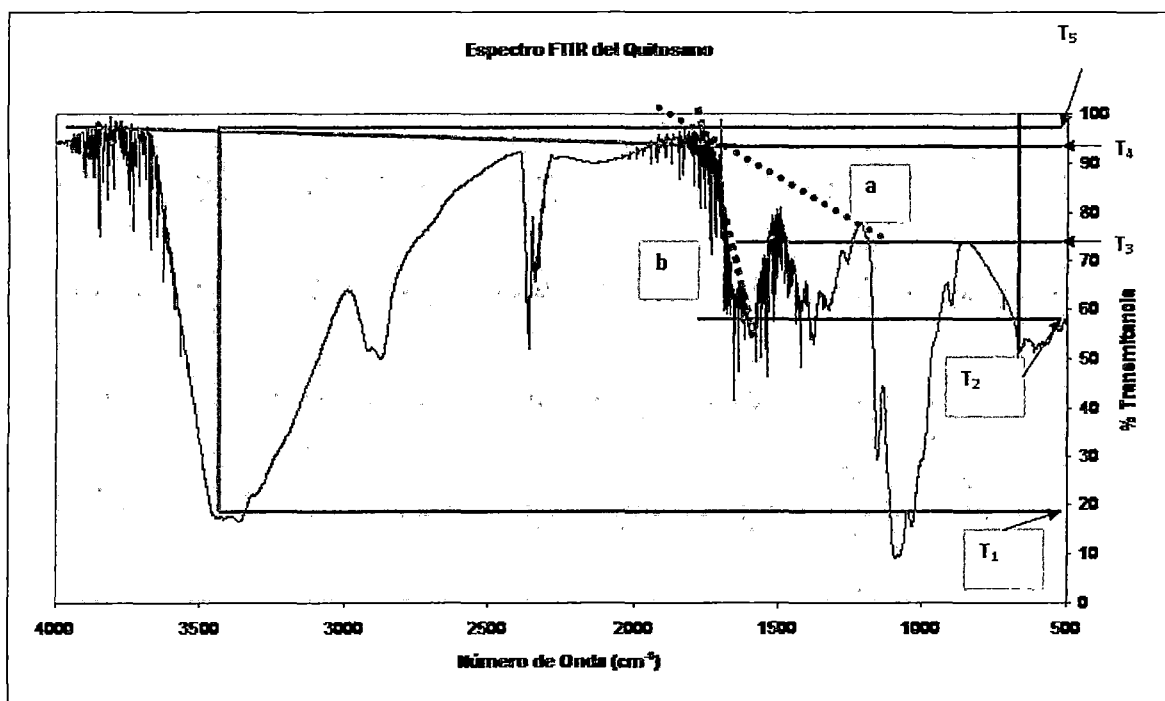


Figura n° A.1: a) Domszy - Roberts, b) Baxter; para determinar el grado de desacetilación.

Del gráfico A.1:

$$\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_m = T_1 = 16.67 \%, T_b = T_5 = 97.50 \%$$

De (a.1):

$$A = -\log(16.67/97.50)$$

$$A_{3450} = 0.7671$$

Línea base a:

$$\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_m = T_2 = 58.33 \%, T_b = T_4 = 92.50 \%$$

De (a.1):

$$A = -\log(58.33/92.50)$$

$$A_{1655(a)} = 0.2002$$

Evaluando en la ecuación de Domszy – Roberts:

$$GD = 100 - [(A_{1655} / A_{3450}) \times 100 / 1.33]$$

$$GD = 100 - [(0.2002 / 0.7671) \times 100 / 1.33]$$

$$GD = 80.38 \%$$

Línea base b:

$$\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_m = T_2 = 58.33 \%, T_b = T_3 = 76.67 \%$$

De (a.1):

$$A = -\log(58.33/76.67)$$

$$A_{1655(b)} = 0.1187$$

Evaluando en la ecuación de Baxter:

$$GD = 100 - [(A_{1655} / A_{3450}) \times 115]$$

$$GD = 100 - [(0.1187 / 0.7671) \times 115]$$

$$GD = 82.21 \%$$

Promedio:

$$GD (\text{promedio}) = (80.38 \% + 82.21 \%) / 2 = 81.3 \%$$

A.1.1.2 Método potenciométrico:

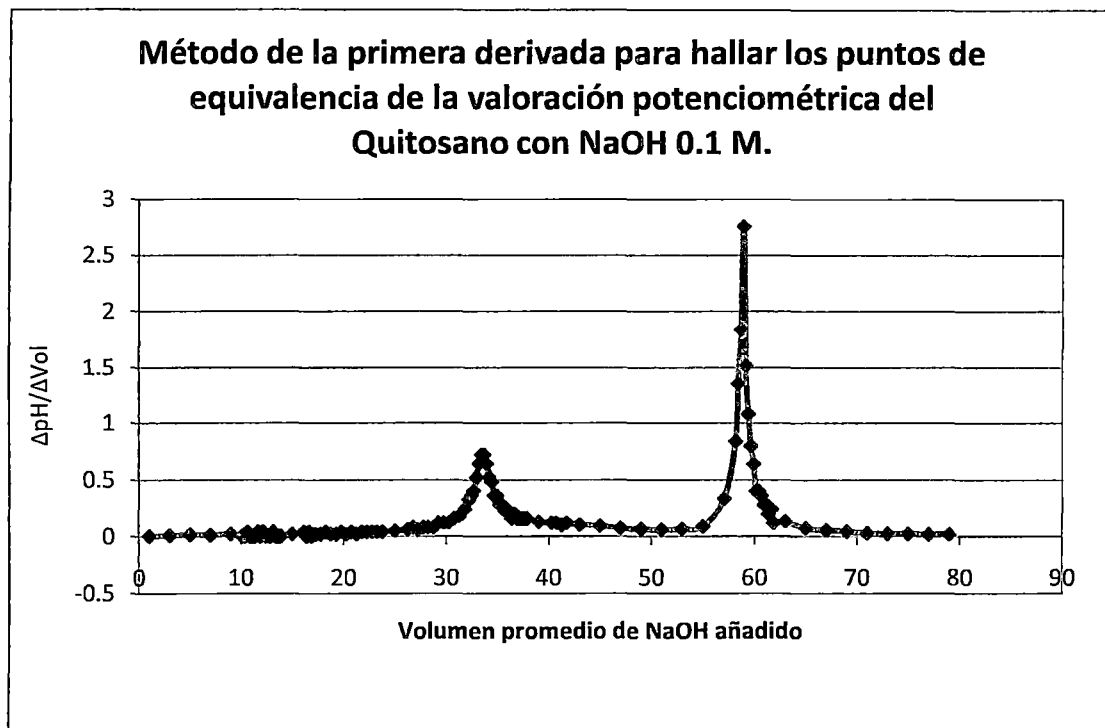


Figura n ° A.2: Primera derivada de la valoración potenciométrica del quitosano con NaOH 0.1 M para el cálculo de los puntos de equivalencia.

De la figura A.2:

Punto de equivalencia 1 = (33.375; 0.72)

Punto de equivalencia 2 = (58.875; 2.76)

Con lo que los volúmenes de equivalencia son:

Volumen de equivalencia 1 = 33.375 mL

Volumen de equivalencia 2 = 58.875 mL

Evaluando estos datos en la ecuación a.2 [51] se tiene el porcentaje de desacetilación del quitosano:

$$GD = \% NH_2 = 16.1 \times \frac{(y-x)}{w} \times f \dots\dots\dots(a.2)$$

Donde:

y: volumen equivalente mayor (mL)

x: volumen equivalente menor (mL)

f: concentración del NaOH (mol/L)

w: masa de la muestra de quitosano en g.

16.1 es un valor relacionado con el peso equivalente del quitosano

$$GD = \% NH_2 = 16.1 \times \frac{(58.875 - 33.375)}{0.5} \times 0.0963$$

$$GD = \% NH_2 = 79.07 \%$$

De igual modo se realizó para el duplicado, siendo el GD de 78.30 %. Entonces el valor promedio resultó ser de 78.68 %.

A.1.2 Porcentaje de alejamiento del método potenciométrico respecto al método espectroscópico infrarrojo.

$$\% \text{ de alejamiento} = \frac{[GD (FTIR) - GD (\text{potenciométrico})]}{GD (FTIR)} \times 100 \dots\dots\dots(a.3)$$

$$\% \text{ de alejamiento} = \frac{(81.30 - 78.68)}{81.30} \times 100 = 3.22 \%$$

A.1.3 Grado de cuaternización:

Del gráfico 3.7:

Punto de intersección de las rectas = (2.9815, 124.2827)

Volumen de equivalencia = 2.9815 mL

Se necesitan algunos datos adicionales:

Masa de SQC: 0.1008 g.

Masa molecular del amonio cuaternario ($C_6H_{14}ON^+$): 116 g/mol

Molaridad de $AgNO_3 = 0.1000$ mol/L

Número de moles gastados de $AgNO_3 = 0.1$ mol/L \times 2.9815 mL = 0.29815 mmol.

Como #moles $AgNO_3 =$ #moles de grupos cuaternarios, entonces:

$$\frac{(\text{Masa de grupos cuaternarios})}{(\text{masa de SQC})} = \frac{34.5854 \text{ mg}}{0.1008 \text{ g}} = 343.1091 \frac{\text{mg}}{\text{g}}.$$

En moles sería:

Cantidad de grupos de amonio cuaternario = 2.96 mmol/g.

De manera similar se hizo para el duplicado con una masa de SQC de 0.1005 g, resultando la cantidad de amonio cuaternario de 2.83 mmol/g.

De aquí la cantidad de grupos de amonio cuaternario introducidos en el quitosano fue en promedio 2.89 mmol/g.

A.1.4 Mecanismo de formación de la Sal de Quitosano Cuaternizado.

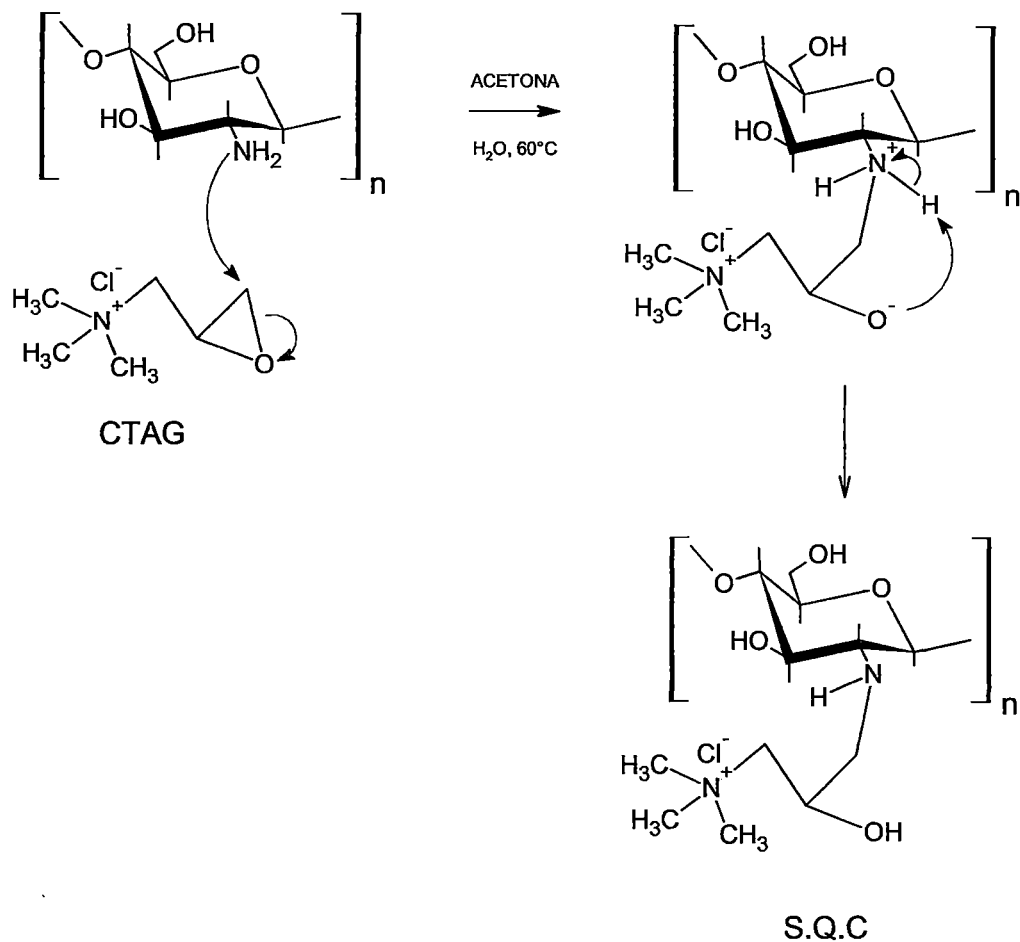


Figura n° A.3: Mecanismo de formación de la Sal de Quitosano Cuaternizado.

A.2 Cálculo del porcentaje de desorción

Para este cálculo es necesario los datos obtenidos experimentalmente en la sorción y desorción.

A.2.1 Cinética: sorción y desorción de Cr(VI) :

Tabla n° A.1: Datos de masa, volumen y concentración inicial para la sorción:

Masa de QCE (g)	3
Volumen de sol. De Cr (VI) (L)	1
Co de Cr (VI) (ppm)	100

SORCIÓN:

pH = 4.5

Tabla n° A.2: Datos de sorción a pH 4.5:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	Ceq (promedio-ppm)	q_{eq} (mg/g)	Masa de Cr(VI) sorb. (mg)
26	2.91	29.1	29.1	23.63	70.9
28	2.92	29.2			
51	2.9	29			

pH = 9.5

Tabla n° A.3: Datos de sorción a pH 9.5:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	Ceq (promedio-ppm)	q_{eq} (mg/g)	Masa de Cr(VI) sorb. (mg)
26	3.13	31.3	31.43	22.85	68.56
28	3.1	31			
51	3.2	32			

DESORCIÓN:

pH = 4.5

Tabla n° A.4: Datos de concentración, masa y volumen para la desorción de Cr (VI) y un pH de 4.5 utilizado en la sorción:

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.01
masa de QCE-Cr(VI) (g)	0.1
Volumen de sol. NaOH/NaCl (L)	0.05

Tabla n° A.5: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.01M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	1.31	13.1	0.655

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.1
---------------------	-----

Tabla n° A.6: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.1M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	1.71	17.1	0.855

[NaOH/NaCl] (mol/L)	1
---------------------	---

Tabla n° A.7: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 1.0 M y un pH de 4.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	4.59	45.9	2.295

pH = 9.5

Tabla n° A.8: Datos de concentración, masa y volumen para la desorción de Cr (VI) y un pH de 9.5 utilizado en la sorción:

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.01
masa de QCE-Cr(VI) (g)	0.1
Volumen de sol. NaOH/NaCl (L)	0.05

Tabla n° A.9: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.01 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	0.94	9.4	0.47

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.1
---------------------	-----

Tabla n° A.10: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 0.1 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	1.19	11.9	0.595

[NaOH/NaCl] (mol/L)	1
---------------------	---

Tabla n° A.11: Datos de desorción para una concentración de [NaOH/NaCl] de 1.0 M y un pH de 9.5 utilizado en la sorción:

tiempo (h)	Ceq (diluido-ppm)	Ceq (ppm)	masa de Cr(VI) des. (mg)
72 o más	4.37	43.7	2.185

Se hará unos cálculos previos, que son necesarios para determinar el porcentaje de desorción con las distintas concentraciones (0.01, 0.1 y 1.0 M) de la solución de NaCl/NaOH a pH 4.5 y 9.5 (pH de sorción).

A.2.2 Masa de QCE presente en 0.1 g de QCE-Cr(VI):

pH = 4.5

Si por cada 3 g de QCE se sorbe como máximo 70.9 mg (masa de saturación o de equilibrio) de Cr(VI), entonces:

$$\text{Masa de QCE presente en 0.1 g de QCE-Cr(VI) (g)} = \frac{3}{(3.0709)} \times 0.1 = 0.0977$$

Entonces por cada 0.1 g de QCE-Cr(VI) se sorbe como máximo = $0.1 - 0.0977$ (g) = 0.0023 (masa de saturación o de equilibrio) de Cr(VI)

pH = 9.5

Si por cada 3 g de QCE se sorbe como máximo 68.6 mg (masa de saturación o de equilibrio) de Cr(VI), entonces:

$$\text{Masa de QCE presente en 0.1 g de QCE-Cr(VI) (g)} = \frac{3}{(3.0686)} \times 0.1 = 0.0978$$

Entonces por cada 0.1 g de QCE-Cr(VI) se sorbe como máximo = $0.1 - 0.0978$ (g) = 0.0022 (masa de saturación o de equilibrio) de Cr(VI)

Ahora si podemos realizar el cálculo de los porcentajes de desorción de Cr(VI) a pH 4.5 y 9.5 (pH de sorción), con distintas concentraciones de NaCl/NaOH 0.01, 0.1 y 1.0 M.

pH = 4.5

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.01
---------------------	------

$$\% D = \frac{0.655}{2.3} \times 100 = 28.48\%$$

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.1
---------------------	-----

$$\% D = \frac{0.855}{2.3} \times 100 = 37.17\%$$

[NaOH/NaCl] (mol/L)	1
---------------------	---

$$\% D = \frac{2.295}{2.3} \times 100 = 99.78\%$$

pH = 9.5

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.01
---------------------	------

$$\% D = \frac{0.47}{2.2} \times 100 = 21.36\%$$

[NaOH/NaCl] (mol/L)	0.1
---------------------	-----

$$\% D = \frac{0.595}{2.2} \times 100 = 27.05\%$$

[NaOH/NaCl] (mol/L)	1
---------------------	---

$$\% D = \frac{2.185}{2.2} \times 100 = 99.32\%$$

A.3 Preparación de la Sal de Quitosano Cuaternizado:

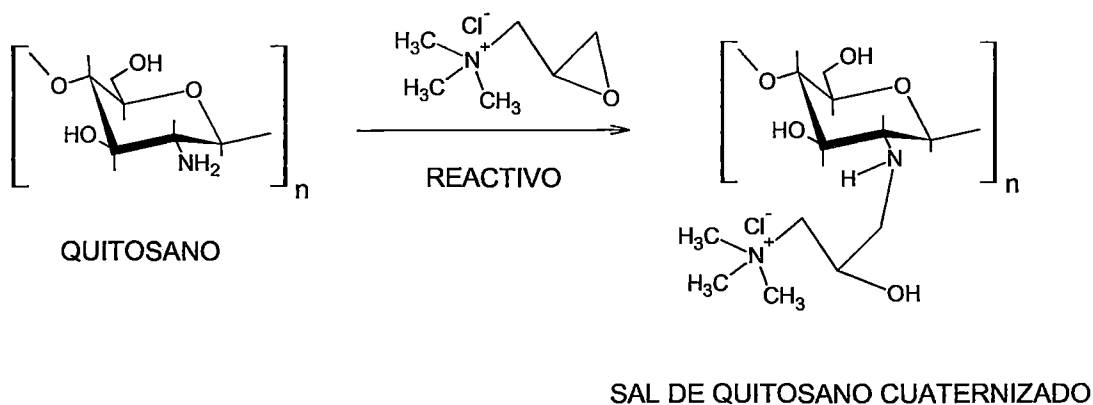
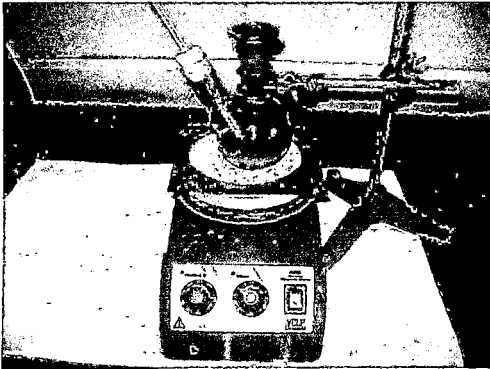
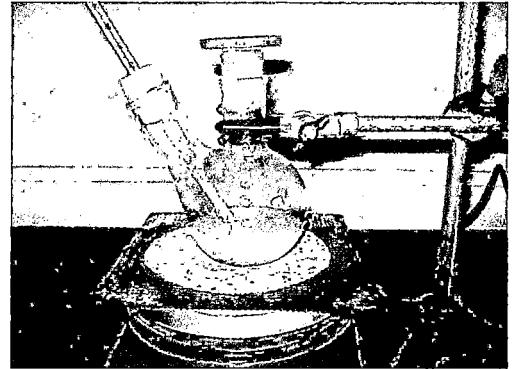


Figura n° A.4: Reacción química para la producción de la Sal de Quitosano Cuaternizado.

A.4 Fotografías



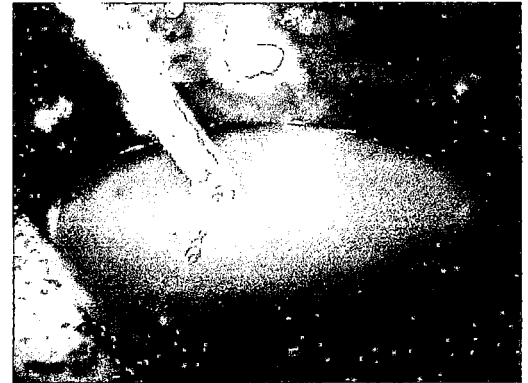
1



2



3



4

Foto 1, 2, 3 y 4: Preparación de la SQC

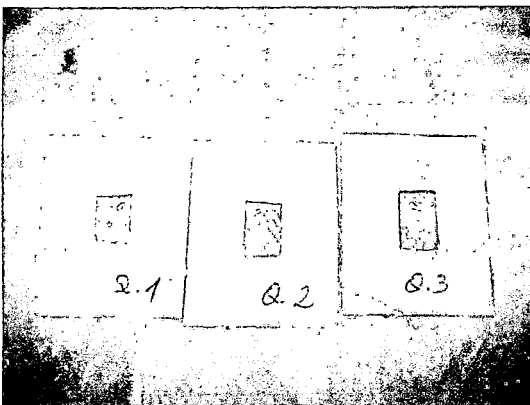
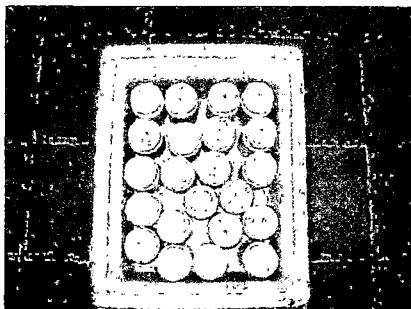


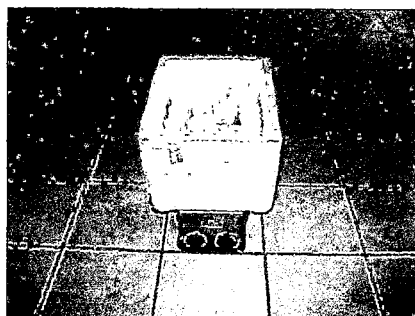
Foto 5: Películas de quitosano.



Foto 6: Películas de quitosano cuaternizado.

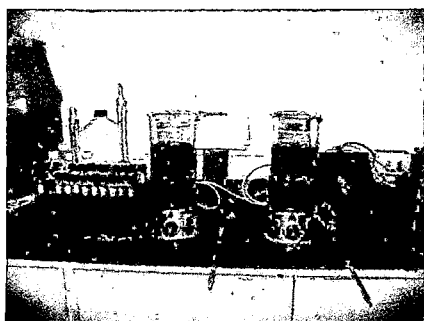


7



8

Foto 7 y 8: Recipiente y equipo de agitación para las isotermas de sorción.

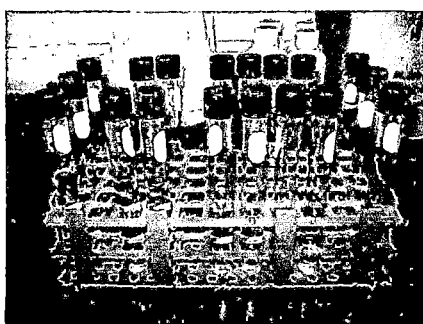


9



10

Foto 9 y 10: Sistema en agitación y en reposo para el estudio de la cinética.



11



12

Foto 11 y 12: Tubos para la dilución y equipo de A. atómica para el cálculo de las concentraciones de Cr(VI).