



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

***“ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE
CARBOXIMETILCELULOSA (CMC) Y
QUITOSANO (Ch) PARA ENTRAMPAR PLOMO II
(Pb²⁺) EN AGUAS CONTAMINADAS”***

Tesis que presenta
Neri Jocelyn Carmona Ascencio
para obtener el grado de
Maestra en ciencias de Ingeniería Química

ASESOR.

Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter

JURADO CALIFICADOR

PRESIDENTE.

Dra. Carmen Hernández Jaimes

SECRETARIA.

Dra. Angélica Román Guerrero

VOCAL.

Dra. Landy Hernández Rodríguez

24 DE NOVIEMBRE DE 2016



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00109

Matrícula: 2143805629

Estudio de las interacciones entre carboximetilcelulosa (CMC) y Quitosano (Ch) para entrapar Plomo II (Pb²⁺) en aguas contaminadas

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 24 del mes de noviembre del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MARIA DEL CARMEN HERNANDEZ JAIMES
DRA. LANDY HERNANDEZ RODRIGUEZ
DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: NERI JOCELYN CARMONA ASCENCIO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

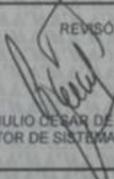
Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



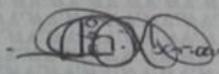
NERI JOCELYN CARMONA ASCENCIO
ALUMNA

REVISÓ



LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



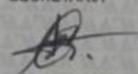
DR. MARIA DEL CARMEN HERNANDEZ JAIMES

VOCAL



DRA. LANDY HERNANDEZ RODRIGUEZ

SECRETARIA



DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO

Agradecimientos

Primeramente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por mi beca de maestría y por el financiamiento parcial de este trabajo a través del proyecto 236500 de Ciencia Básica.

A los profesores que estuvieron conmigo en este ciclo de mi vida académica, en especial al Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter y al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez, que influyeron con sus lecciones y experiencias en mi formación y me asesoraron en la elaboración del proyecto que aquí se presenta.

A mis compañeros del grupo de investigación; César, Héctor, Samuel, Daniel, Ángeles e Isabel por ayudarme y compartir conmigo los conocimientos necesarios en la investigación para la elaboración de esta tesis.

A todos mis seres queridos, tíos, primos, amigos, quienes siempre han estado conmigo a lo largo de mi vida académica, gracias por todos sus consejos, su amor y apoyo.

En especial, a mis padres, Ernesto y Rosa por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación, por enseñarme a enfrentar la vida, y porque a pesar de mis tropiezos siempre han estado conmigo dándome la fuerza para no rendirme. Gracias por todo, sin ustedes simplemente no lo hubiera logrado.

A Francisca Larios Sixto†, porque siempre se alegró de mis logros y porque ahora desde donde está me sigue guiando y acompañando en los momentos de debilidad, tristeza y dificultad. Gracias por brindarme una vida llena de aprendizajes, humildad, amor y felicidad.

Y de manera especial a mi hijo Jared, la pieza más importante de todo este rompecabezas, gracias por llegar a mi vida y ser el motor que me impulsa a seguir adelante. Te agradezco por cederme parte del tiempo que tenía que estar contigo para poder concluir esta meta, la cual es por ti y para ti. ¡Te amo!

NERI JOCELYN CARMONA ASCENCIO

Resumen

La implementación de procesos para tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados es de gran importancia debido a que estos compuestos causan graves problemas ecológicos e impactan negativamente en la salud a los seres vivos. En particular el plomo, es un compuesto muy utilizado en diversos procesos y productos industriales, ocasionando que, muchos mantos acuíferos y suelos se encuentren contaminados por este metal, causando graves problemas a la salud humana. Debido a esto, se han implementado programas en contra de su uso, así como la exploración de diversas técnicas para su reducción.

Una técnica implementada en los últimos tiempos, para la remoción de plomo y otros metales pesados presentes en bajas concentraciones en el agua, donde algunas técnicas de tratamiento resultan ineficientes, es la biosorción usando biopolímeros polielectrolíticos. El principio es muy sencillo; por un lado, se encuentran dispersos en el seno del agua contaminada los metales pesados (cargados positiva o negativamente), y por el otro lado, se agrega un biopolímero con carga opuesta a la del metal pesado, ocurriendo una interacción electrostática, resultando en la formación de coacervados simples; metal pesado-biopolímero. De preferencia estos coacervados deben precipitarse para poder recuperarlos por medio de un proceso de coagulación-floculación. Esto último frecuentemente no sucede, por lo que se ha tenido que utilizar complejos biopoliméricos (mayor peso molecular), pero manteniendo una carga neta alta. Se ha encontrado, que la formación de complejos electrostáticos (metales pesados-complejos biopoliméricos), tiende a ser una técnica más eficiente en la remoción de metales pesados del agua contaminada, ya que no sólo entrapa al metal sino que también facilita su precipitación.

En este trabajo de tesis, se analizó la interacción de los sistemas biopoliméricos carboximetilcelulosa (CMC)-goma Arábiga (GA) (ambos aniónicos), y carboximetilcelulosa (CMC)-quitosano (Ch) (aniónico-catiónico) para la remoción de Plomo II (Pb^{2+}) de agua contaminada. El sistema CMC-GA no formó complejos electrostáticos, pero las moléculas coexistieron en solución, mientras que el sistema CMC-Ch formó complejos coacervados a distintas relaciones entre los biopolímeros, a los cuales se les caracterizó por medio de su potencial zeta y su morfología por microscopía óptica.

Posteriormente, se determinó la relación teórica óptima (relación estequiométrica) en el sistema CMC-Ch, haciendo una titulación ácido-base a 20 mL de cada dispersión [CMC (0.25% p/p), Ch (1.00% p/p)] con HCl (0.1N) y/o NaOH (0.1N), cambiando el pH en un intervalo de 2 a 11 aproximadamente y calculando los moles equivalentes de HCl y NaOH que interactuaron con las moléculas de CMC y Ch. A partir de dichos cálculos, se obtuvo que, para el sistema CMC-Ch, la relación óptima es de [1:2] p/p (considerando las concentraciones de las dispersiones) o [2:1] v/v. Debido a lo anterior, se realizaron nuevas imágenes por microscopía óptica, incrementando el intervalo de relaciones CMC-Ch desde [0.2:1] hasta [2:1] v/v, donde se observó que, a relaciones menores de [1:1], las estructuras fibrosas formadas presentan mayor estabilidad y una morfología más uniforme y elástica.

Se llevaron a cabo pruebas para la remoción de Pb^{2+} en una solución stock de 100 ppm, agregando la dispersión de CMC a 0.25% p/p. Se realizaron pruebas de absorción atómica con muestras a diferentes relaciones másicas entre la CMC y el Pb^{2+} , en las cuales se llegó a una remoción de plomo de la solución stock del 68.8%. Para analizar las interacciones entre la CMC y el Ch se realizó una segunda prueba, en donde se hizo el mismo procedimiento, adicionando la dispersión de Ch posteriormente. Se observó instantáneamente la formación de complejos insolubles en la mezcla. Se realizaron pruebas de caracterización por FT-IR a los complejos que se separaron por centrifugación y el sobrenadante se analizó por absorción atómica para cuantificar la cantidad de Pb^{2+} removido que fue del 96.5%, el cual, comparándolo con el resultado obtenido sólo con la CMC, se muestran las ventajas que se obtienen al utilizar mezclas de biopolímeros para aumentar las funcionalidades de los mismos.

Índice General

Agradecimientos	2
Resumen.....	3
Índice General.....	5
Índice de Figuras.....	7
Índice de Tablas	8
Introducción	9
CAPÍTULO 1. Marco teórico	12
1.1 El agua y su consumo.	12
1.2. Causas y consecuencias de la contaminación del agua por metales pesados: Plomo.....	16
1.3. Métodos de remoción de contaminantes en aguas residuales	21
1.4. Biopolímeros y su aplicación en remoción de metales pesados	27
1.5. Interacción entre biopolímeros	30
CAPÍTULO 2. Antecedentes (Investigación bibliográfica).....	35
CAPÍTULO 3. Objetivos e hipótesis	40
3.1. Hipótesis	40
3.2. Objetivo General.....	40
3.3. Objetivos particulares	40
CAPÍTULO 4. Metodología	42
4.1. Preparación de dispersiones y soluciones	42
4.2. Potencial zeta	43
4.3. Titulación de Ch con CMC	43
4.4. Titulación ácido-base	43

4.5. Micrografías.....	44
4.6. Espectroscopía FT-IR	44
4.7. Evaluación de la precipitación	45
4.8. Absorción atómica	45
CAPÍTULO 5. Resultados y discusión	46
Conclusiones	61
Anexos	63
ANEXO A. Características y aplicaciones de la CMC, Ch y GA	63
ANEXO B. Polielectrolitos.....	72
ANEXO C. Cálculo y determinación de la relación teórica óptima de CMC y Ch.....	74
ANEXO D. Caracterización de las dispersiones de CMC, Ch y la solución de Pb por medio de pruebas de FT-IR	77
Bibliografía	80

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Porcentaje de agua disponible para actividades humanas. [5]</i>	13
<i>Figura 2. Consumo antropogénico del agua en países desarrollados.</i>	15
<i>Figura 3. Tecnologías alternas de separación/remoción de contaminantes en función de las concentraciones [14]</i>	26
<i>Figura 4. Proceso de biosorción de metales pesados. [13]</i>	28
<i>Figura 5. Tipos de interacciones entre biopolímeros. [17]</i>	31
<i>Figura 6. Potencial zeta de CMC, Ch y GA</i>	46
<i>Figura 7. Complejos insolubles formados entre CMC-Ch a las diferentes relaciones trabajadas.</i>	47
<i>Figura 8. Potencial zeta de la titulación de Ch con CMC</i>	48
<i>Figura 9. Micrografías de sistema CMC-Ch de [0.1:1] a [1:1] v/v.</i>	50
<i>Figura 10. Micrografías de sistema CMC-Ch de [0.2:1] a [2:1] v/v.</i>	52
<i>Figura 11. Espectros de FT-IR de CMC, Ch e interacción entre ambos biopolímeros.</i>	54
<i>Figura 12. Remoción de plomo (100 ppm) utilizando CMC (0.25% p/p) como adsorbente.</i>	55
<i>Figura 13. Remoción de plomo (100 ppm) utilizando CMC (0.25% p/p) como adsorbente y Ch (1.00% p/p) como coagulante/floculante en una relación CMC-Ch de [1:2] p/p</i>	56
<i>Figura 14. Comparación del porcentaje de remoción de plomo en sistemas Pb-CMC y Pb-CMC-Ch.</i>	57
<i>Figura 15. Precipitación de complejos insolubles entre Pb-CMC-Ch a diferentes relaciones porcentuales de g CMC/g Pb con relación CMC-Ch de [1:2] p/p.</i>	58
<i>Figura 16 a, b. Espectrogramas FT-IR de complejos insolubles obtenidos a diferentes relaciones de Pb-CMC (Relación CMC-Ch de [1:2] p/p)</i>	60
<i>Figura 17. Formación de CMC a partir de celulosa en medio básico.</i>	63
<i>Figura 18. Relación estructural entre la quitina y sus derivados. [30]</i>	66
<i>Figura 19. Estructura parcial propuesta para GA. [15]</i>	70
<i>Figura 20. Ejemplos de polielectrolitos y sus contraiones. [33]</i>	72
<i>Figura 21 a, b. Titulación ácido-base de las dispersiones de CMC y Ch.</i>	75
<i>Figura 22 a, b y c. Espectrogramas FT-IR de CMC (0.25% p/p), Ch (1.00% p/p) y Plomo II (100 ppm).</i>	77

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentraciones típicas de algunos metales en efluentes industriales sin tratamiento. [8].....16

Tabla 2. Tipos de tratamientos de aguas residuales [11]22

***Tabla 3. Comparación de métodos para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas. [12] [13] [12]
.....25***

Tabla 4. Aplicaciones de mezclas de biopolímeros: CMC, Ch y GA36

***Tabla 5. Biopolímeros aplicados a la remoción de metales pesados en aguas residuales de origen industrial,
urbano y/o agrícola.....38***

Tabla 6. Grupos aniónicos y catiónicos comunes en polielectrolitos. [33].....73

***Tabla 7. Metodología para el análisis de la titulación ácido-base y obtención de la relación teórica óptima para
la formación de complejos insolubles entre CMC y Ch.76***

Tabla 8. Grupos funcionales identificados en el espectrograma FT-IR de la dispersión de CMC. [27]78

Tabla 9. Grupos funcionales identificados en el espectrograma FT-IR de la dispersión de Ch. [27]78

Introducción

El agua a nivel mundial es, tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico, ambiental y social. Por lo tanto, todas las personas están obligadas a tomar conciencia de que el agua de calidad es un recurso natural, cada vez más escaso y que es imprescindible no sólo para el desarrollo económico de cada nación, si no también es el principal soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. [1]

Por otro lado, debido a que el crecimiento industrial de cada nación va de la mano con su crecimiento económico, en muchos casos, las industrias por maximizar dicho desarrollo dejan a un lado la planificación de protección al medio ambiente. El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial y más de un 80% de los desechos peligrosos son emitidos por el sector productivo en los países industrializados, lo cual se traduce en problemas graves cuando vierten sus efluentes a los cuerpos de agua sin ningún tratamiento previo. Estos datos dan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial mundial. El adecuado tratamiento de aguas residuales para su reutilización, contribuye a un consumo sostenible del agua. [1]

Un punto tema relevante, es la contaminación del agua por metales pesados, que son desechados en efluentes de muchas industrias. Entre los metales pesados más comunes, se encuentra el plomo, que es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre. Su uso a nivel mundial ha generado una importante contaminación ambiental, con alto grado de exposición humana y graves problemas de salud.

Entre las principales fuentes de contaminación del agua por dicho metal destacan la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje de baterías para auto y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y gasolinas con plomo. Cabe mencionar que más de tres cuartas partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación y reutilización de baterías de plomo-ácido para vehículos de motor. [2] Sin embargo, este metal también se utiliza en muchos otros productos, como pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos y medicamentos tradicionales.

Debido a lo anterior, se han puesto en práctica diversos procedimientos para la recuperación del plomo de aguas contaminadas que llegan a los mantos freáticos disponibles, los cuales deben de cumplir con normas establecidas, para el posterior consumo de la población. La eliminación y/o recuperación de plomo se lleva principalmente a cabo mediante coagulación, floculación, filtración de arena, intercambio iónico y últimamente se han empleado métodos más amigables con el ambiente como la biosorción, en donde se usan materiales naturales que tienen como ventaja la adaptabilidad con el medio ambiente, así como un mejor manejo para su eliminación. Adicionalmente, pueden aplicarse tecnologías complementarias como adsorción con carbón activo y ósmosis inversa. [3]

Los métodos de biosorción, coagulación y floculación, se llevan a cabo mediante la adición de un material que origine el fenómeno físico de interés. Los procesos de coagulación y floculación facilitan el retiro de los sólidos suspendidos y de las partículas coloidales, mientras que el proceso de biosorción realiza la misma función, pero con una mayor selectividad. Los materiales coagulantes-floculantes principalmente son polímeros, v.gr., sílica activada y polímeros naturales (biopolímeros) como almidones y alginatos. Para el proceso de biosorción se utilizan microorganismos vivos (v. gr., bacterias) o materiales naturales como los biopolímeros. [3]

Principalmente la aplicación de los biopolímeros se ve enfocada hacia sistemas coloidales que tienen dos o más fases inmiscibles entre sí y que son sistemas intrínsecamente inestables debido a su gran área interfacial. La estabilidad de estos sistemas generalmente es alcanzada por una capa protectora alrededor de las partículas dispersas, la cual es lograda debido al uso de agentes poliméricos que realizan su función a partir de mecanismos electrostáticos y estéricos principalmente. [4] Es importante tener en cuenta que las interacciones pueden mejorar la estabilidad o conducir a una desestabilización macroscópica dependiendo de la naturaleza del biopolímero y las condiciones de trabajo. Por otra parte, existe en la industria una tendencia a utilizar mezclas de biopolímeros ya que con ello se pueden lograr propiedades funcionales que no pueden proporcionar biopolímeros individuales. Los complejos coacervados son macroiones de cargas opuestas que principalmente se forman por la interacción electrostática que existe entre ellos; sin embargo, pueden tener otros tipos de interacciones, como puentes de hidrógeno e interacciones hidrófobas, las cuales también juegan un papel importante para su formación.

De acuerdo a lo anterior, la propuesta del presente trabajo de tesis, es la utilización de complejos electrostáticos (formulados con mezclas de biopolímeros) en la remoción de plomo de un sistema modelo. Dicho sistema fue diseñado para la posible aplicación del proceso en efluentes industriales contaminados para la regeneración y reutilización del agua.

CAPÍTULO 1. Marco teórico

En este capítulo se tratan algunos temas relacionados con la importancia que tiene el agua para la existencia de los seres vivos, así como los problemas que se han originado a partir del desarrollo industrial mundial, y la importancia que implica el contar con un buen tratamiento de los efluentes industriales para la reutilización del agua en los procesos de las mismas industrias. Se aborda el tema de la contaminación del agua a partir de metales pesados y, específicamente por plomo (Pb^{2+}). Se mencionan algunas técnicas de remoción de contaminantes y en particular de metales pesados utilizados a nivel industrial. Se le da un enfoque primordial a la remoción de metales pesados a partir de procesos de biosorción, que es la eliminación pasiva de metales pesados de soluciones acuosas, a partir de una biomasa inerte y coagulación-floculación que se basa en desestabilización molecular y posterior precipitación del contaminante, ambos métodos se proponen, implementando el uso de materiales biopoliméricos. El biopolímero principal del estudio es la carboximetilcelulosa (CMC), sin embargo, otro tema de gran interés en investigaciones recientes es la interacción entre biopolímeros para aumentar las propiedades funcionales de los mismos, por lo que se seleccionan dos biopolímeros de participación secundaria para analizar las interacciones con la CMC y poder aplicarlas en el atrapamiento y remoción de Pb^{2+} de aguas contaminadas con el mismo elemento.

1.1 El agua y su consumo.

El agua es una de las sustancias más importantes para los seres vivos en el planeta Tierra. El agua potable o agua para consumo humano, es fundamental para la vida, por lo que las civilizaciones modernas han desarrollado técnicas para garantizar el abastecimiento y máximo aprovechamiento de dicho recurso en sus comunidades, de tal manera que se pueda reutilizar, evitando así su disminución. [5]

La calidad y cantidad de agua es variable en cada región geográfica de la que se esté hablando ya que las fuentes de obtención dependen del clima y las actividades humanas. Las aguas subterráneas generalmente necesitan poco o ningún tratamiento para su obtención, por el contrario de las aguas superficiales, que suelen necesitar tratamientos más extensos y costosos. Dicho aspecto hace necesario que en partes del

mundo donde hay escasez de aguas subterráneas sea necesario la búsqueda y optimización de procesos para el tratamiento y regeneración de aguas residuales.

Aproximadamente el 97.2% de la provisión mundial de agua se encuentra en océanos. El 2.8% restante es agua dulce, pero más del 75% de esta porción está encerrada en los bancos de hielo polares, en el suelo, en formaciones rocosas, y en la atmósfera, lo cual deja menos del 25% disponible como agua superficial y subterránea. Sin embargo, cabe mencionar que desafortunadamente el acceso a más del 99% de esta agua de superficie y subterránea no es fácil, y sólo el 0.6% está disponible (alrededor del 0.004% de la cantidad original) para abastecer la demanda existente **Figura 1.** [5]

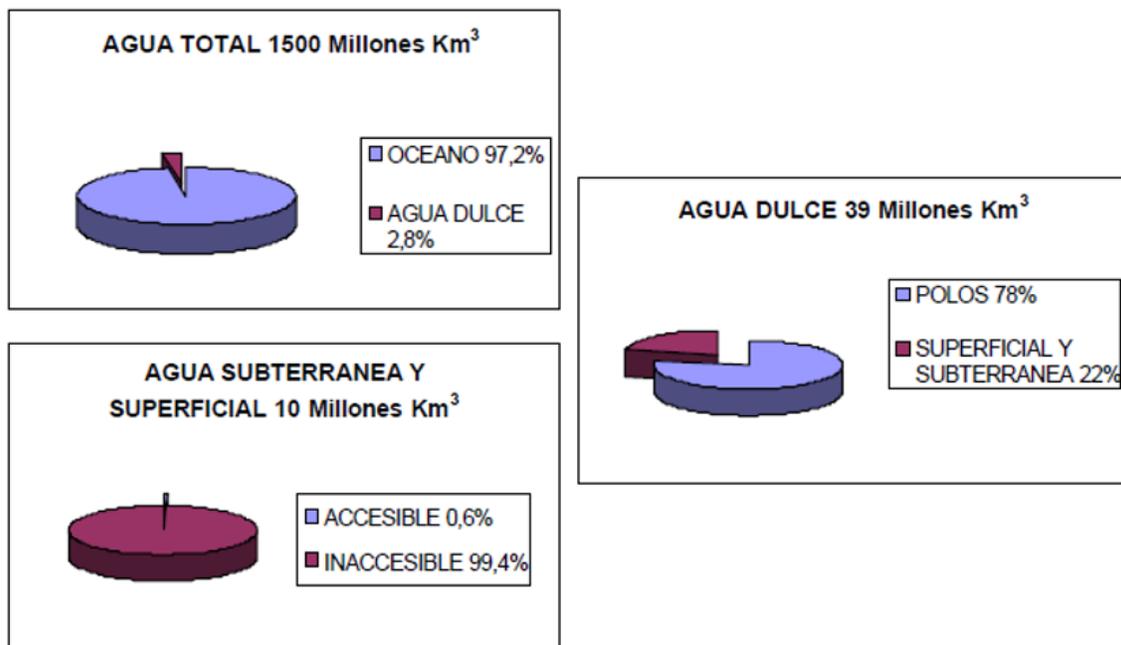


Figura 1. Porcentaje de agua disponible para actividades humanas. [5]

Todos los países industrializados utilizan enormes cantidades de agua y solo una pequeña parte de la misma se consume para convertirse químicamente en otras sustancias. La mayor parte del agua se emplea en riegos agrícolas, como medio en procesos industriales y para el transporte de desechos domésticos e industriales. En algunas industrias se han diseñado procesos mediante los cuales el agua se puede reciclar y recircular dentro de una misma planta, antes de limpiarla y liberarla al ambiente. [5]

Por otro lado, la contaminación del agua se puede definir como la adición por parte del hombre de materiales o energía calorífica en cantidades que causan alteraciones a la misma. [5] La contaminación puede resultar por diversas causas, desde derrames inadvertidos y accidentales hasta descargas de sustancias tóxicas. Cualquiera que sea la causa se debe tener en cuenta que la contaminación emana de las actividades económicas y sociales de los seres humanos.

Los problemas de la contaminación del agua, a nivel mundial y sobre todo en México, se han vuelto más invasivos con los años, tanto por el crecimiento demográfico, así como la expansión per cápita del consumo de materiales y energía, que aumentan las cantidades de desechos que van al medio ambiente. [6]

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas (antropogénicas). En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre. El desarrollo, la agricultura y la industrialización implica un mayor uso de agua, una gran generación de residuos de los cuales muchos van a parar a los mantos acuíferos, ríos y mares. [6]

Las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de contaminación, excepto en algunos lugares muy específicos. La contaminación de origen humano, en cambio, se concentra en zonas concretas y, para la mayor parte de los contaminantes, es mucho más peligrosa que la natural. [6]

Hay cuatro focos principales de contaminación del agua: La industria, con producción de diversos tipos de residuos, los vertidos urbanos, la navegación, que produce diferentes tipos de contaminación, especialmente con hidrocarburos y petróleo; y por último la agricultura y la ganadería, debido al uso de pesticidas, fertilizantes, restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa pero muy notable las aguas. [5]

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico como se muestra en la **Figura 2**. Según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, Agua para todos, agua

para la vida (marzo 2003). En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1,170 km³/año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³/año. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. [7]

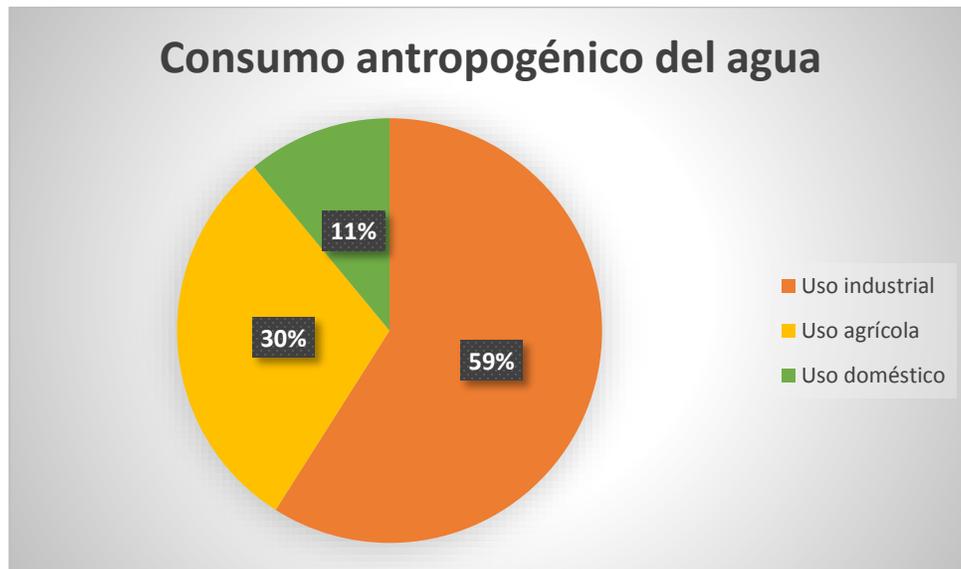


Figura 2. Consumo antropogénico del agua en países desarrollados.

Existe diferentes sustancias contaminantes de agua, entre las cuales se pueden mencionar por ejemplo, microorganismos patógenos que abarcan diferentes tipos de bacterias, virus, protozoarios y otros organismos que transmiten múltiples enfermedades causantes de muertes prematuras en países en vías de desarrollo. Otras sustancias contaminantes del agua son los desechos orgánicos producidos por los seres humanos, el ganado y otros materiales que se producen y que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas. También se pueden encontrar nutrientes vegetales inorgánicos como nitratos y fosfatos en exceso ocasionando la eutrofización de las aguas, compuestos orgánicos dentro de los cuales se incluyen los derrames de petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, detergentes, y en general, sustancias con estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos. Otro tipo de contaminante son las sustancias radiactivas, sedimentos y materiales suspendidos del suelo y la

contaminación térmica que se produce a partir de agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales.

Por último, pero no menos importante, se mencionan las sustancias químicas inorgánicas dentro de las cuales se incluyen los ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Dichas sustancias al concentrarse en grandes cantidades en el agua, pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se requieren para trabajar. [5] Por esta razón, se debe tener en cuenta que el adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos, contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.

1.2. Causas y consecuencias de la contaminación del agua por metales pesados: Plomo

Como se mencionó anteriormente, dentro de los contaminantes del agua se encuentran las sustancias químicas inorgánicas, las cuales incluyen a los metales pesados entre los cuales se mencionan, el plomo, mercurio, cadmio, níquel, vanadio, cromo, cobre, aluminio, arsénico o plata, entre otros. Dichos metales se consideran sustancias tóxicas cuando están presentes en cantidades altas como se ve en los ejemplos mostrados en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Concentraciones típicas de algunos metales en efluentes industriales sin tratamiento. [8]

Metal	Concentración (ppm)
Cobre	50-950
Plomo	100-250
Níquel	50-350
Oro	10-50
Plata	20-100

Muchos de estos elementos son micronutrientes necesarios para la vida de algunos seres vivos, ya que son absorbidos por las raíces de las plantas o forman parte de la dieta de los animales. Pero cuando por acción

del hombre o motivos naturales se acumulan y aumentan su concentración se convierten en tóxicos y por lo tanto peligrosos para la vida. Elementos como el cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel, plata y uranio son potencialmente tóxicos y pueden causar daños en concentraciones tan pequeñas como 1 ppm. Otros elementos como el aluminio y el hierro también pueden ser muy tóxicos, pero afortunadamente se encuentran en sustancias químicas no solubles y es difícil que sean asimilados por los seres vivos. [5]

La industrialización ha hecho posible este tipo de contaminación ambiental. Por ejemplo, en los países más desarrollados, la contaminación con el plomo procedente de los tubos de escape de los vehículos ha sido un problema importante, aunque desde hace unos años se está corrigiendo con el uso de gasolinas sin plomo. También la contaminación en los alrededores de las grandes industrias metalúrgicas y siderúrgicas puede alcanzar niveles muy altos. La agricultura usaba pesticidas inorgánicos como arseniatos de plomo y cadmio, sulfato de cromo, etc., los cuales eran muy tóxicos. Hoy en día ya no son usados, pero todavía hay lugares en donde la contaminación fue tan persistente que aún se encuentran dichas sustancias en concentraciones altas. [5]

Los vertederos de minas y las industrias metalúrgicas, son otras fuentes muy importantes de contaminación con metales. En los vertederos se suele producir lixiviación cuando el agua de lluvia disuelve y arrastra las sustancias tóxicas y las transporta por los ríos o contamina las aguas subterráneas. En 1995 la producción minera mundial liberó a alrededor de dos millones de toneladas de plomo contenido en concentrados. En México, el plomo se extrae de minas localizadas en 18 entidades federativas, destacando por su importancia la producción de Chihuahua y Zacatecas. El plomo se genera principalmente como coproducto en la obtención de la plata, de la cual México es el principal productor mundial. [9]

Por otro lado, los automóviles contaminan, especialmente en zonas cercanas a las carreteras y en las ciudades. La contaminación con plomo ha disminuido desde que se sustituyó el tetraetilo de plomo por otras sustancias antidetonantes en las llamadas gasolinas sin plomo, aunque aún siguen conteniendo algo de plomo. [5]

Hablando de manera particular, el plomo es un metal pesado, de baja temperatura de fusión, de color gris-azulado que se genera naturalmente en la corteza terrestre. Sin embargo, raramente se encuentra en la naturaleza en forma de metal ya que principalmente se encuentra combinado con otros elementos, formando compuestos de plomo o aleaciones en combinación con otros metales [7].

El plomo metálico es resistente a la corrosión, lo que quiere decir que resiste la acción del aire o del agua, cuando el metal se expone al aire, una capa fina de compuestos de plomo cubre al metal y lo protege del ataque de las moléculas presentes en el aire. [7]

El plomo y las aleaciones de plomo son componentes comunes de cañerías, baterías, pesas, proyectiles y municiones, revestimientos de cables y láminas usadas contra la radiación, sin embargo, el principal uso del plomo es en baterías para automóviles y otros vehículos [2]. Algunos derivados de plomo se usan como pigmentos en pinturas, en barnices para cerámicas y en materiales de relleno; por ejemplo, el tetraetilo de plomo y tetrametilo de plomo son útiles para aumentar el octanaje de la gasolina. [7]

En México, a partir de 1980 se inició la reducción del empleo de tetraetilo de plomo como antidetonante en las gasolinas, alcanzándose una reducción de 90% en la gasolina NOVA al disminuir la concentración de 0.9 g/L a 0.09 g/l, con lo cual se cumple con las especificaciones de las gasolinas de la Unión Europea. A partir de 1990, se inició la introducción de la gasolina sin plomo MAGNA SIN y se estableció un convenio con la industria automotriz para que en los modelos 1991 y subsecuentes se incorporara el convertidor catalítico. [9]

Entre las fuentes de plomo en el agua de superficie o en sedimentos, se encuentran, la deposición de polvo que contiene plomo desde la atmósfera, el agua residual de industrias que manejan plomo (principalmente las industrias de hierro y acero y las que manufacturan plomo), agua de centros urbanos y apilamientos de minerales. Algunos compuestos de plomo son transformados a otras formas de plomo por la luz solar, el aire y el agua. Sin embargo, el plomo elemental no puede ser degradado. [7]

En 1991, las secretarías de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), de Salud (SSA) y de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI), establecieron un convenio con representantes de las industrias, artesanos

y grupos ecologistas para constituir un Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Prevención del Uso del Plomo. Los integrantes de ese Comité promovieron acciones para [9]:

- Eliminar el uso de minio y carbonato de plomo (formas fácilmente biodisponibles del plomo) como pigmentos, particularmente para lacas, esmaltes, pinturas y barnices que se emplean en el recubrimiento de juguetes, lápices, plumas, colores para dibujar y otros artículos escolares, tintas para impresión, cosméticos, muebles y pinturas para casas habitación. Aunado a ello, se requirió a la industria señalar en las etiquetas de sus productos conteniendo plomo la siguiente leyenda "este producto contiene plomo y es dañino a la salud si se inhala, chupa o mastica".
- Eliminar el empleo de soldadura de plomo en la producción de envases para alimentos mediante un cambio de tecnologías de soldado; a lo cual se dio cumplimiento en un plazo menor del que se fijó.
- Investigar nuevas formas de vidriado de loza de barro que no impliquen el uso de plomo o que se basen en temperaturas de horneado que impidan la liberación ulterior del plomo; lo cual fue realizado con éxito e impulsado por FONART. Ahora las acciones se orientan a la instrumentación de las nuevas técnicas.

Por otra parte, la divulgación de información para prevenir la exposición al plomo. La Secretaría de Salud emprendió un programa continuo de divulgación para informar al público de las medidas a seguir para reducir la exposición al plomo. [9]

En general, el plomo se encuentra muy poco en lagos, ríos o en agua subterránea usada como suministro de agua potable. Más del 99% del agua usada como agua potable contiene menos de 0.005 ppm. [7], norma que también se aplica en México. Mientras que, los Criterios Ecológicos, establecen concentraciones límites para agua marina (en zonas costeras) de 0.006 ppm (las cuales no deben excederse una vez cada tres años en promedio); y para el agua de consumo pecuario de 0.1 ppm. [9] Sin embargo, la cantidad de plomo que se ingiere a través del agua potable puede ser más alta en comunidades donde el suministro contiene agua ácida, ya que facilita que el plomo existente en cañerías, soldaduras de plomo y en grifos

de bronce, entre al agua que se consume. Hoy en día se requiere que los sistemas públicos de tratamiento de agua usen medidas de control para disminuir la acidez del agua.

Bajo el Reglamento de Plomo y Cobre (LCR), la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA por sus siglas en inglés), requiere que se analicen los sistemas de suministro de agua públicos, y si más del 10% de las muestras contienen más de 0.015 ppm, deben tomarse medidas necesarias para rebajar estos niveles [7]. Ya que, una vez que el plomo entra al cuerpo, éste se distribuye hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones, los huesos y los dientes, donde se deposita y se va acumulando con el paso del tiempo.

Si el grado de exposición es elevado, ataca al cerebro y al sistema nervioso central, pudiendo provocar coma, convulsiones e incluso la muerte. En los niños afecta, en particular, al desarrollo del cerebro. La exposición al plomo también puede causar anemia, hipertensión, disfunción renal, inmunotoxicidad y toxicidad reproductiva. Se cree que los efectos neurológicos y conductuales asociados al plomo son irreversibles. [10]

No existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo. Aunque, entre mayor es el nivel de exposición a este metal, aumenta la diversidad y la gravedad de los síntomas y daños asociados a la exposición del mismo. Incluso las concentraciones en sangre que no superan los 5 µg/dl (nivel hasta hace poco considerado seguro) pueden causar una disminución de la inteligencia del niño, así como problemas de comportamiento y dificultades de aprendizaje. [10]

La Organización Mundial de la Salud (OMS), ha incluido al plomo dentro de los principales productos químicos causantes de graves problemas de salud pública que exigen la intervención de los Estados miembros para proteger la salud de los trabajadores, los niños y las mujeres en edad fecunda. La Organización está elaborando una serie de directrices para la prevención y el tratamiento de la intoxicación por plomo; su finalidad es ofrecer a los responsables de la formulación de políticas, a las autoridades de salud pública y a los profesionales sanitarios una orientación de base científica sobre las medidas que se pueden adoptar para proteger la salud de la población, tanto infantil como adulta, frente a la exposición al plomo. [10]

Algo que debe de causar un poco de alivio es que el uso de gasolina a base de plomo ha sido eliminado en muchos países [3]. Por otra parte, en vista de que la pintura con plomo sigue constituyendo una importante fuente de exposición en numerosos países, la OMS ha unido fuerzas con el Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente con el fin de crear la Alianza Mundial para Eliminar el Uso del Plomo en la Pintura (GAELP por sus siglas en inglés). Esta iniciativa de colaboración tiene por finalidad promover la eliminación gradual de la fabricación y venta de pinturas que contienen plomo y, con el tiempo, eliminar los riesgos asociados al uso de las mismas. [10]

Debido a lo anterior, han puesto en práctica diversos procedimientos para la recuperación de plomo de aguas contaminadas, que llegan a los mantos freáticos disponibles para el consumo de la población, ya sea por medio de tuberías o por efluentes industriales o de reciclaje. La eliminación y/o recuperación de plomo se lleva a cabo, principalmente, mediante coagulación, floculación, filtración de arena e intercambio iónico. Adicionalmente, pueden aplicarse tecnologías de carbón activo y ósmosis inversa. [11]

1.3. Métodos de remoción de contaminantes en aguas residuales

Para el tratamiento de aguas residuales industriales se ocupan tres tipos de procesos generales; pretratamientos o tratamientos primarios, secundarios y terciarios, en donde se utilizan sólo aquellos necesarios para eliminar los contaminantes que contenga el agua residual a tratar. Los principales procesos utilizados en cada una de las categorías, se muestran en la **Tabla 2** donde también se pueden ver los tipos de contaminantes a los que van destinados dichos tratamientos.

La aplicación de tratamientos primarios y terciarios en conjunto se conoce como un tratamiento físico-químico de las aguas residuales que se suelen utilizar en las industrias principalmente.

Tabla 2. Tipos de tratamientos de aguas residuales [11]



<p>PRETRATAMIENTOS O TRATAMIENTOS PRIMARIOS Eliminación de sólidos suspendidos, coloides, metales pesados, aceites y grasas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Cribado •Neutralización •Coagulación-floculación •Filtración •Desarenado y desaceitado
<p>TRATAMIENTOS SECUNDARIOS Eliminación de materia biodegradable.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Lodos activados •Filtros percoladores •Lagunaje •Digestión anaerobia
<p>TRATAMIENTOS TERCARIOS Eliminación y transformación de materia orgánica y compuestos inorgánicos oxidables (oxidación-reducción) como metales pesados.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Precipitación química •Stripping con aire o vapor •Procesos de membrana y de intercambio iónico •Procesos de adsorción •Procesos electroquímicos

Para los tratamientos primarios, se suele hacer primero una homogenización de los distintos efluentes, que contengan materiales similares, por medio de la mezcla de los mismos para disminuir las fluctuaciones de caudal de los diferentes vertidos consiguiendo así una única corriente con una concentración más constante. Posteriormente se recurre a un tratamiento como cribado o filtración para remover los sólidos de gran tamaño presentes en el agua para después remover partículas o sólidos suspendidos de menor tamaño por medio de procesos como la coagulación o floculación, decantación, filtración, separación de fases, etc. En esta etapa se suelen ajustar las condiciones de las aguas, por ejemplo, el pH para la remoción de metales pesados, que es una de las etapas fundamentales en el tratamiento de aguas residuales. Cabe mencionar que la eliminación de metales pesados depende de una serie de factores, como la solubilidad del metal, pH óptimo de precipitación, concentración del metal, entre otras. [11]

Los procesos secundarios son procesos biológicos, en los que la eliminación de materia orgánica biodegradable es llevada a cabo por la actividad de los microorganismos (principalmente bacterias) que

se mantienen en suspensión en el agua o se adhieren a un soporte sólido. Las industrias que utilizan estos métodos son principalmente las industrias de carácter agroalimentario, papeleras y algunas farmacéuticas, dichos procesos en diversas industrias no suelen ser necesarios o de aplicación obligatoria.

Los procesos biológicos pueden ser de dos tipos principales: aerobios, para aguas no muy cargadas de compuestos orgánicos y anaerobios, para efluentes con alta carga orgánica. Entre las variables a controlar en estos procesos se encuentran la temperatura, el oxígeno disuelto, el pH, nutrientes, sales e inhibidores de las reacciones. Entre los tratamientos aerobios se encuentran; los lodos activados, filtros percoladores, filtros verdes, entre otros. El principal fundamento de este tipo de tratamiento es la descomposición de materia orgánica por las bacterias, en donde se utilizan reactores cerrados. Los productos finales de la digestión anaerobia son el biogás (mezcla gaseosa de metano, dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno), que se puede aprovechar para la producción energética, y los lodos de digestión (compuestos no biodegradables y biomasa). [11]

Los tratamientos terciarios constan principalmente de la eliminación de contaminantes que perduran después de aplicar tratamientos primario o secundarios, ya que son tratamientos específicos y costosos que se suelen aplicar cuando se requiere un efluente final de mayor calidad que la obtenida por los tratamientos convencionales, entre ellos destacan; el arrastre con vapor de agua o aire (stripping), para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles; procesos de membrana en los que el agua pasa a través de una membrana porosa, tomando en cuenta el tamaño de la partícula y del poro; proceso de intercambio iónico para la eliminación de sales minerales; adsorción con carbón activado para compuestos orgánicos y procesos de oxidación y reducción para transformar materia orgánica e inorgánica; detoxificación solar y precipitación química, son ejemplos de los procesos terciarios de tratamiento de aguas que se pueden mencionar. [11]

Aunque hay diversos tipos de contaminantes en los efluentes industriales, se les ha dado una prioridad considerable a los metales pesados, como los contaminantes inorgánicos más importantes, debido a su movilidad en los sistemas acuáticos y a su toxicidad para las diversas formas de vida. Aun cuando se encuentran en cantidades bajas e indetectables, es importante su remoción temprana, ya que la recalcitrancia y persistencia implica, que a través de procesos naturales como la biomagnificación se pueda

llegar a concentraciones elevadas que empiecen a ser tóxicas. Una vez en el ambiente, los metales pueden sufrir transformaciones a diferentes formas móviles y/o inmovilizadas en estructuras ambientales. [1]

Las tecnologías que se usan convencionalmente para tratar este tipo de residuos incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por arrastre de vapor. Dichos tratamientos convencionales resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado y en ocasiones es poco eficiente especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. Además, muchas veces los productos finales son lodos con alta concentración del metal recuperado, lo que dificulta su eliminación. Por otro lado, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados, a partir de soluciones diluidas, tiene el potencial para hacerlo mejor y a un menor costo, por esto las tecnologías ofrecen una alternativa a las técnicas convencionales para la eliminación y recuperación de los metales. [1]

Los avances tecnológicos para el tratamiento de metales pesados en aguas residuales, consisten en el uso selectivo y el mejoramiento de procesos naturales. Existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para esta función; entre ellos está la biosorción, la precipitación extracelular y la captación a través de biopolímeros y moléculas especializadas derivadas de células microbianas. Estos procesos no son excluyentes por lo que se pueden involucrar otros tipos de tratamientos fisicoquímicos y biológicos. La **Tabla 3** es una comparativa de las distintas tecnologías convencionales para la eliminación de metales. [12] [11].

Tabla 3. Comparación de métodos para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas. [12] [13] [12]

MÉTODOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación química y filtración	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Bajos costos de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminuye su rendimiento en presencia de agentes orgánicos. • No es selectivo. • Separación difícil a altas concentraciones. • Generación de lodos residuales. • Se necesitan agentes coagulantes o floculantes.
Oxidación y reducción química	<ul style="list-style-type: none"> • Mineralización. • Proceso selectivo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de reactivos químicos. • Sensibilidad a cambios de temperatura.
Tratamientos electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso selectivo. • Permite la recuperación de metales. • Simplicidad y eficiencia de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere altas concentraciones. • Costos de operación elevados.
Osmosis inversa y membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Efluente puro por lo que permite el reciclado. • Alto nivel de remoción. • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambio de pH. • Sensible a soluciones corrosivas. • Mantenimiento frecuente. • Materiales con altos costos. • Se lleva a cabo a altas presiones. • Alto coste energético.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación a bajas concentraciones. • Efectiva y selectiva • Obtención de efluente puro. • Permite recuperar el metal. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible a las partículas de calcio, sodio y magnesio. • Competencia entre metales pesados y otros cationes. • Resinas poco tolerantes a cambios de pH y a contaminantes. • Utiliza resinas caras. • Se requiere de pre tratamientos para eliminar sólidos suspendidos.
Evaporación	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de efluentes puros. • Permite el reciclado y recuperación de metales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere mucha energía. • Costos de operación elevados. • Genera lodos residuales.

MÉTODOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectivo a bajas concentraciones. • Fácil de operar. • Tratamiento convencional con carbón activado. • Fijación de metales en presencia de otros cationes. • La recuperación de los metales es posible. • El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración puede ser elevado. • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. • En algunas ocasiones no aplica con metales pesados. • Es necesario eliminar con pretratamientos los sólidos suspendidos.

En la **Figura 3**, se pueden observar los intervalos de concentraciones de contaminante más adecuados para algunos tipos de tecnología de separación alternativos a los mencionados anteriormente, entre ellos se encuentra el uso de biosorbentes. [14]

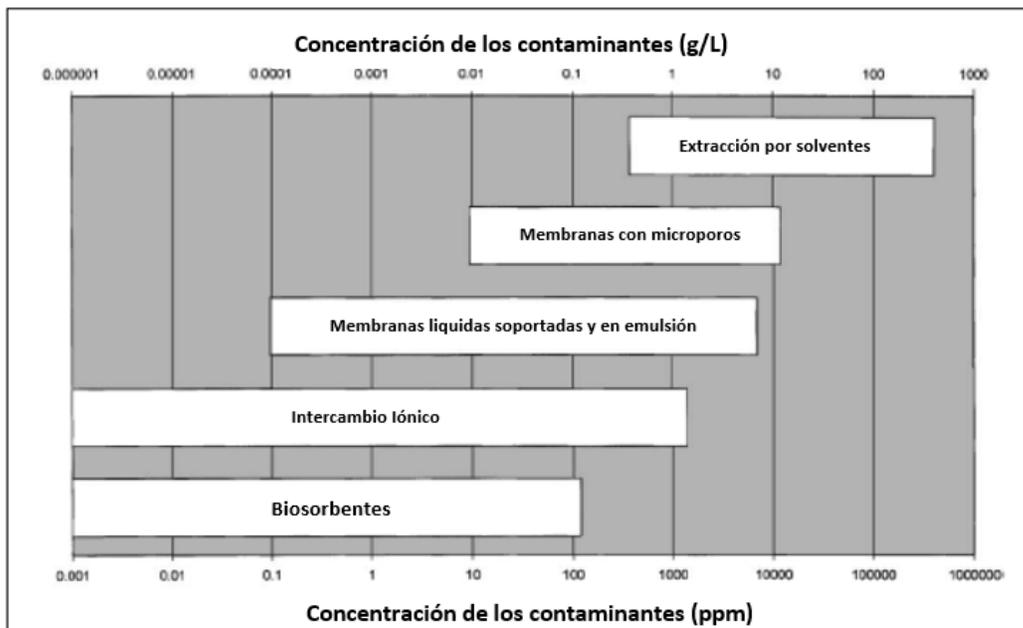


Figura 3. Tecnologías alternas de separación/remoción de contaminantes en función de las concentraciones [14]

Como se puede ver, la biosorción es adecuada para intervalos de concentración inferiores a 100 ppm y superiores a 0.001 ppm. La biosorción de metales pesados en disoluciones acuosas puede ser considerada como una tecnología alterna en el tratamiento de aguas residuales provenientes de efluentes industriales e incluso para la recuperación de metales. Este proceso de separación utiliza biomateriales que abundan en la naturaleza; como las microalgas o subproductos de procesos industriales, biológicos o de la agricultura. [12]

La remoción de metales pesados de efluentes líquidos por medio de la biosorción ha sido mencionada en varias publicaciones utilizando diferentes tipos de metales y de biosorbentes. Algunas de las ventajas que se pueden mencionar de la biosorción, en competencia con los métodos convencionales de remoción de metales presentados en la **Tabla 3** son [13]:

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad de acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada.
- Rapidez en el proceso.
- Alta selectividad en relación a metales específicos.
- Capacidad de manipular varios metales pesados y mezclas de residuos.
- Gran reducción en el volumen de los residuos peligrosos.
- Bajo capital invertido.
- Capacidad de acción bajo un amplio intervalo de temperatura, pH y presencia de otros iones.

1.4. Biopolímeros y su aplicación en remoción de metales pesados

La biosorción describe la eliminación pasiva de metales pesados de soluciones acuosas, a partir de una biomasa inerte, lo que implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. Se basa principalmente en el proceso de adsorción de los iones en la superficie de la molécula. Dicho fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática como se muestra en la **Figura 4**. [13]

La biosorción es una tecnología emergente, en la cual materiales biológicos, como por ejemplo quitosano (Ch), algas marinas, biomasa bacteriana, entre otros, se usan como medio de intercambio iónico. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales que pueden adsorber especies iónicas de tamaño o carga específica y a menudo esta biomasa es más selectiva que las resinas utilizadas para intercambio iónico y pueden reducir metales pesados hasta niveles de partes por billón (ppb). [15]

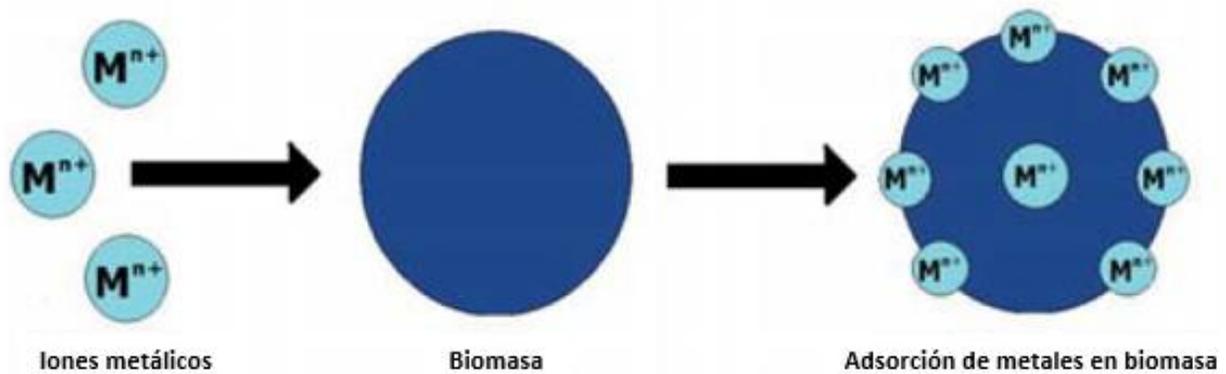


Figura 4. Proceso de biosorción de metales pesados. [13]

La biosorción es adecuada para intervalos de concentración inferiores a 100 ppm y superiores a 0.001 ppm y se ha considerado como una tecnología más para la recuperación de metales pesados en aguas industriales, como se mencionó anteriormente. [12] Cabe destacar, que los metales tóxicos pueden eliminarse de las disoluciones sólo cuando se encuentran inmovilizados de forma adecuada, esto hace más sencillo el proceso de biosorción ya que no requiere una etapa de concentración efectiva del metal como otros procesos. Por otra parte, el uso biosorbentes, trae varias ventajas respecto a la aceptación social y al poco impacto ambiental y económico que tienen al ser desechados. La investigación actual, se centra en tecnologías eficaces, pero de bajos costos económicos y poco contaminantes desde el punto de vista medioambiental. La biosorción promete satisfacer estos requisitos, siendo una tecnología competitiva, efectiva y barata.

Entre los distintos tipos de biosorbentes se encuentra la quitina que es el segundo biopolímero natural más abundante después de la celulosa. Sin embargo, más importante que la quitina es el Ch, con una estructura similar a la de la celulosa. Actualmente el Ch está adquiriendo mucho interés, debido a su potencial para la eliminación de metales pesados. Las principales propiedades que tiene el Ch para esta función son su alto carácter hidrofílico, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo que contiene, su gran número de grupos amino en la molécula con alta actividad y la estructura flexible de la cadena polimérica, haciendo de ésta, una configuración adecuada para la adsorción de iones metálicos. [15]

Las zeolitas, son otro ejemplo de biosorbentes, éstas son aluminosilicatos cristalinos, las cuales tienen carga neta negativa que pueden neutralizarse por metales catiónicos. Las arcillas que al igual que las zeolitas tienen una gran capacidad de adsorción debido a la carga negativa neta y su gran área superficial. La turba que es un material complejo, con materia orgánica en varios estados de descomposición. Contiene lignina y celulosa como componentes principales. Estos componentes, especialmente la lignina, contienen grupos funcionales polares, como alcoholes, aldehídos, ácidos, hidroxilos fenólicos y éteres. Gracias a estas propiedades, la turba tiende a tener una gran capacidad de intercambio iónico y se considera un adsorbente efectivo para la eliminación de metales pesados. Otros materiales, con características propias pero similares son, las cortezas de árboles, materiales ricos en taninos, lignina que es un residuo de la industria papelera, cenizas volantes de residuos industriales, la celulosa y sus derivados que son polímeros naturales que contienen principalmente grupos hidroxilo. [12]

Debido a que el proceso de biosorción, sólo abarca la adsorción de los iones en la superficie de la molécula, se puede hacer una combinación de este proceso con tecnologías alternas para la separación de metales, como son los métodos de coagulación-floculación que se llevan a cabo mediante la adición de un material que origine el fenómeno físico de interés. Los procesos de coagulación-floculación facilitan el retiro de los sólidos suspendidos y de las partículas coloidales. Por un lado, la coagulación comprende la desestabilización de las partículas coloidales, causadas por la adición de un reactivo químico llamado coagulante; y la floculación es la aglomeración de dichas partículas desestabilizadas en microflóculos y después en los flóculos más grandes que pueden ser depositados. Algunos factores que pueden promover la coagulación-floculación, son el gradiente de la velocidad de agitación, el tiempo de mezclado y de residencia, y el pH. [3]

Los materiales coagulantes-floculantes principalmente son polímeros inorgánicos, v. gr., sílica activada y polímeros naturales (biopolímeros) como almidones y alginatos [3]. El uso de materiales naturales para estos procesos tiene como ventaja la adaptabilidad con el ambiente, así como un mejor manejo para su eliminación. [3]

La CMC es un biopolímero soluble en agua derivado de la celulosa con comportamiento aniónico. Este coloide es un protector fisiológicamente inerte de rápida solubilidad que tiene la habilidad de formar películas, además de que puede espesar, suspender, estabilizar y dispersar. Estas propiedades le dan una amplia aplicación industrial y un interés especial en su aplicación como biosorbente y/o coagulante-floculante para el tratamiento de aguas. [16] Por otra parte, el uso de mezclas de biopolímeros para el aumento de propiedades funcionales de los mismos, dan una amplia gama de combinaciones biopoliméricas que se pueden proponer con la CMC.

Como se mencionó anteriormente, uno de los biopolímeros con mayor aplicación en la biosorción es el Ch, el cual tiene propiedades hidrofílicas y catiónicas, que le proporcionan potencial para la remoción de metales pesados y la complejación electrostática con biopolímeros aniónicos como la CMC. Sin embargo, las interacciones entre biopolímeros no sólo son de origen electrostático o de cargas opuestas, también pueden originarse compatibilidades termodinámicas, interacciones hidrofílicas, por enlaces o puentes de hidrógeno, por lo cual se propone otro biopolímero con diversas aplicaciones industriales de tipo aniónico como la goma Arábica (GA). Las características y aplicaciones principales de estos biopolímeros se encuentran listados en el **ANEXO A**.

1.5. Interacción entre biopolímeros

Los polisacáridos y las proteínas juegan un papel importante en la formación de los componentes básicos de la estructura y textura de muchos productos industriales. Los polisacáridos son ampliamente utilizados como estabilizadores, pero sus niveles de concentración deben de ser cuidados ya que muchas de sus propiedades dependen de las interacciones que presente con las moléculas del mismo polímero y con otras macromoléculas presentes en el sistema a tratar.

Principalmente la aplicación de los biopolímeros se ve enfocada hacia sistemas coloidales que tienen dos o más fases inmiscibles entre sí y que son sistemas intrínsecamente inestables debido a su gran área interfacial. La estabilidad de estos sistemas generalmente es alcanzada por una capa protectora alrededor de las partículas dispersas, la cual es lograda debido al uso de agentes poliméricos que realizan su función a partir de mecanismos electrostáticos y estéricos principalmente. [4] Es importante tener en cuenta que, dependiendo de la naturaleza del biopolímero y las condiciones de trabajo, las interacciones pueden mejorar la estabilidad o conducir a una desestabilización macroscópica.

Por otra parte, existe en la industria una tendencia a utilizar mezclas de biopolímeros ya que con ello se pueden lograr propiedades funcionales que no pueden proporcionar biopolímeros individuales. Los complejos coacervados son polímeros que interactúan principalmente de manera electrostática, aun cuando, otros tipos de interacciones como los puentes de hidrógeno e interacciones hidrófobas también juegan un papel importante. [4] Cuando se mezclan los polisacáridos, las interacciones naturales pueden ser asociativas o de complejación, que se presentan cuando los biopolímeros tienen afinidad electrostática y estérica, o segregativas cuando los biopolímeros son termodinámicamente incompatibles. Una mezcla homogénea de biopolímeros co-solubles se puede obtener solo bajo condiciones específicas de concentración, temperatura y pH como se muestra en la **Figura 5**. [17]

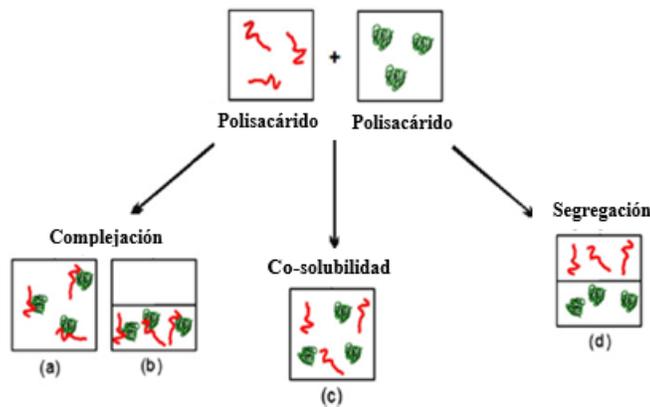


Figura 5. Tipos de interacciones entre biopolímeros. [17]

Dependiendo del tipo del polímero, la concentración presente y las condiciones ambientales (es decir, temperatura, pH, fuerza iónica) las interacciones pueden mejorar la estabilidad o conducir a una

desestabilización macroscópica. Dichos efectos pueden ser convenientes dependiendo del fenómeno que convenga más, de acuerdo al sistema que se tiene.

Cuando se tiene una mezcla de polímeros de diferente naturaleza, v. gr., polisacáridos y proteínas, éstos pueden adsorber más de una partícula coloidal formando puentes o estructuras agregadas, o por otro lado, pueden presentar incompatibilidad formando regiones de empobrecimiento de ambos biopolímeros. Cuando los polímeros no interactúan entre sí, se presentan incompatibilidades termodinámicas formando fases segregadas, que es cuando cada biopolímero se concentra en una región originando una separación de fases. [17]

Por su parte, las interacciones asociativas generalmente se producen porque existe una atracción electrostática entre los biopolímeros por la presencia de cargas opuestas, también se pueden presentar interacciones por puentes de hidrógeno e interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas. Dichas interacciones juegan un papel importante en la formación y estabilización de complejos coacervados. Dado que las principales fuerzas que intervienen en la formación de complejos son de naturaleza electrostática, el grado de interacción depende de las condiciones ambientales como el pH y la fuerza iónica. Además, la rigidez y la densidad de carga del biopolímero pueden influir en el tipo de agregados formados.

Los complejos solubles se pueden formar a valores de pH específicos que se originan cuando se reducen al mínimo las fuerzas de repulsión electrostáticas. Las interacciones se llevan a cabo en las partes cargadas de cada una de las moléculas.

Por un lado, las proteínas son conocidas específicamente por su actividad en la superficie, que les permite jugar un papel importante en la formación y estabilización de sistemas coloidales como emulsiones y espumas por la combinación de mecanismos electrostáticos y estéricos. [21] La estabilidad de dichos sistemas puede mejorarse utilizando polisacáridos para controlar principalmente las propiedades reológicas y retardar más la separación de fases inducida por la gravedad. Ambos tipos de biopolímeros tienen la capacidad de contribuir mediante los efectos sinérgicos resultantes de la mezcla de los mismos, para reducir el costo de los procesos, así como para la creación de nuevas funcionalidades de las nano, micro y macro estructuras formadas que contribuyen en las propiedades mecánicas y de flujo de las dispersiones formadas. [21]

Las proteínas y polisacáridos se pueden enlazar entre sí por medio de un enlace covalente mejorando la solubilidad de las proteínas, la estabilidad coloidal y la funcionalidad interfacial bajo ciertas condiciones (punto isoeléctrico, pH y altas concentraciones). Sin embargo, estos biopolímeros también pueden asociarse a través de interacciones físicas (no covalentes) como, interacciones electrostáticas e hidrófobas, de exclusión estérica, por puentes de hidrógeno, etc. teniendo mejoras en sus características interfaciales de películas formadas y para la formación y estabilidad de las dispersiones. [21]

La formación de complejos coacervados se lleva a cabo principalmente por la interacción entre polisacáridos aniónicos y proteínas que presentan carga neta superficial positiva a ciertos pH. Por esta razón, el ajuste del pH y la fuerza iónica de la fase acuosa puede hacer que las interacciones entre los biopolímeros varíen considerablemente.

En una mezcla de biopolímeros existen diferentes posibles comportamientos entre ellos. Para soluciones muy diluidas, cuando la mezcla es estable se llega a un fenómeno de co-solubilidad entre los biopolímeros, ya que domina la entropía. Cuando hay un aumento en la concentración de los biopolímeros, se puede presentar ya sea un fenómeno de asociación o de segregación. Las interacciones asociativas o atractivas pueden conducir a la formación de complejos solubles y/o insolubles.

La formación de complejos insolubles conduce a un fenómeno llamado coacervación o fase asociativa o de separación. Básicamente, esto se describe como la formación de agregados eléctricamente neutralizados que forman una fase llamada coacervado que contiene ambos biopolímeros sedimentados. Las dos fases coexistentes se caracterizan porque una fase es rica en el disolvente con pequeñas cantidades de biopolímeros y una fase rica en los biopolímeros complejados.

La presencia de interacciones repulsivas entre diferentes polímeros en solución conduce a una alta probabilidad de la exclusión mutua de cada soluto polimérico. La repulsión neta entre las dos especies a nivel molecular hace que el sistema se separe espontáneamente en dos fases distintas. Dicho fenómeno es conocido como incompatibilidad termodinámica y se presenta principalmente en mezclas muy concentradas de ambos biopolímeros o a pH más altos que el punto isoeléctrico de la proteína y es la principal causa de efectos sinérgicos en el sistema.

Las interacciones termodinámicamente desfavorables se deben principalmente a efectos de volumen (que se rigen por el volumen físico ocupado por una molécula de biopolímero que es inaccesible para las moléculas del otro biopolímero) y las repulsiones electrostáticas entre los grupos funcionales de ambas macromoléculas. Por otro lado, las interacciones termodinámicamente favorables (la mutua atracción) pueden ser impulsados ya sea por contribuciones de entalpía o de entropía, formando complejos débilmente cargados a través de interacciones electrostáticas (contribuciones entálpicas) o formación de complejos agregados (precipitación o coacervación compleja) que es a menudo una contribución de entropía, originada por contraiones, liberación de moléculas de agua y/o cambios conformacionales de alguno o ambos de los biopolímeros. [18]

Teniendo en cuenta la complejidad de las interacciones entre biopolímeros, la recopilación complementaria mediante el uso de diversas técnicas de caracterización se ha vuelto crítica para describir los detalles de los procesos moleculares que se llevan a cabo. Un número considerable de técnicas se han mostrado útiles para obtener información sobre los mecanismos que intervienen durante la formación de complejos entre biopolímeros. Además, técnicas reológicas, espectroscópicas, dispersión de luz, microscopía y potencial zeta se han empleado para describir la naturaleza y la dinámica de la estructuración de las mezclas entre biopolímeros con características polielectrolíticas **ANEXO B**. [17]

CAPÍTULO 2. Antecedentes (Investigación bibliográfica)

La investigación y caracterización de biopolímeros no es un tema que haya tenido auge recientemente, sin embargo, es un tema que debido a que ya ha sido analizado e investigado constantemente tiene un amplio espectro de continuas investigaciones e innovación de sus procesos. Un aspecto que se ha empezado a investigar es el uso de mezclas biopoliméricas para aumentar y mejorar las propiedades funcionales que los biopolímeros pueden tener individualmente, así como para reducir costos en los procesos industriales utilizados para la elaboración de múltiples productos.

La CMC es un biopolímero muy utilizado a nivel industrial, como principal aplicación se utiliza para el recubrimiento de fruta para mejorar su conservación y vida de anaquel como se muestra en la **Tabla 5**. Sin embargo, pocas investigaciones se han hecho de ella en su interacción con otros biopolímeros de naturaleza aniónica y/o catiónica.

Las interacciones más recurrentes que se tienen de la CMC por un lado con GA [19] [20] [21] y con gelatina [22], para el recubrimiento de frutas así como para su preservación, reportando afinidad entre ambos biopolímeros y mejoramiento en sus propiedades a diferentes condiciones de procesamiento. Otra interacción reportada y de alto interés es la CMC con Ch en la formación y caracterización de películas complejas de nanofibras. [23] En la **Tabla 5** se muestra el resumen de los resultados más sobresalientes de las referencias enlistadas.

Dichas investigaciones dan una visión del campo de estudio en el que se han enfocado otros autores para analizar las interacciones que tiene la CMC con otros biopolímeros en diversas áreas y procesos industriales.

Tabla 4. Aplicaciones de mezclas de biopolímeros: CMC, Ch y GA

Referencia	Tema del que trata	Resultados relevantes
Valle-Guadarrama et al., 2008	Desarrollo de un recubrimiento comestible a base de GA, CMC y glicerol (GL) para conservación de frutos en atmósfera modificada.	La combinación óptima fue en proporción de 30% GA, 0.25 a 0.5% CMC y de 5 a 10% glicerol como plastificante. El cambio de concentraciones permite regular las permeabilidades de O ₂ y CO ₂ , modificar sus propiedades viscoelásticas y obtener capacidad de transmisión de luz mayor al 80%.
González-Zamora et al., 2014	Estudio del efecto de la GA y de la CMC en las propiedades fisicoquímicas del licuado de pomelo atomizado	Las condiciones óptimas obtenidas para la atomización del licuado de pomelo fueron concentración de GA de 6.2% la cual disminuye la humedad y aumenta el rendimiento y 0.1% de CMC que disminuye la higroscopicidad y aumenta la porosidad del producto. La temperatura de entrada al atomizador fue de 100°C, lo que contribuye a disminuir la humedad. La combinación de estos parámetros permitió la obtención de un producto final con mejores características.
Wu-Ng et al., 2013	Evaluación del impacto en la calidad de kiwi en polvo, originado por la adición de GA y CMC en el proceso de liofilización y atomización.	El producto obtenido por atomización resultó ser menos higroscópico, más soluble y con menor humedad residual, así como la preservación de las vitaminas y las propiedades antioxidantes del kiwi. La adición de CMC a concentraciones inferiores a 1.5% resultó más ventajosa respecto al empleo únicamente de GA, en cuanto a la estabilidad del polvo. La presencia de CMC aumentó el índice de consistencia del producto rehidratado, siendo así más semejante al producto fresco.

Referencia	Tema del que trata	Resultados relevantes
Aguilar-Méndez et al., 2012	Caracterización y aplicación de películas de Gelatina-CMC para preservación de frutos de guayaba.	El uso de recubrimientos a base de Gelatina-CMC redujo visiblemente los signos de post cosecha en frutos de guayaba. En general los frutos presentaron menores pérdidas de peso y tuvieron mejor firmeza que los frutos control. El uso de recubrimientos permitió duplicar la vida de anaquel de frutos de guayaba almacenados en condiciones de refrigeración.
Takuma-Kawuasaki et al., 2015	Elaboración de una película compleja de nanofibras de CMC y Chitosano	Las películas delgadas de las mezclas entre Ch y CMC fueron estables y la resistencia mecánica de la película compuesta de nanofibras de Ch-CMC fue mayor que las películas formadas de Ch-CMC solubles en agua (no de nanofibras) debido a que el enredo entre las nanofibras generaba interacciones electrostáticas aumentando la resistencia de las películas. El estudio de ángulo de contacto demostró la formación de un poli ión de Ch y CMC. Los resultados indican que la película de nanofibras de carga neutralizada fue muy eficaz en la supresión de la adhesión celular y por lo tanto es un material prometedor para aplicaciones biomédicas.

Sin embargo, el tema de enfoque principal para este trabajo de investigación es la aplicación de biopolímeros en el área de tratamiento de aguas residuales y, en particular, para la captura y remoción de metales pesados como lo es el plomo II (Pb^{2+}) disuelto en aguas contaminadas. Algunas referencias de remoción de metales pesados con biopolímeros o agentes de origen natural se encuentran resumidos en la **Tabla 5**. Existen diversas investigaciones con dichas características, sin embargo en la tabla sólo se encuentran las más sobresalientes para el tema a tratar.

Tabla 5. Biopolímeros aplicados a la remoción de metales pesados en aguas residuales de origen industrial, urbano y/o agrícola.

Referencia	Tema del que trata	Resultados relevantes
Hidalgo-Hidalgo et al., 2004	Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos	El residuo de rapa es un biosorbente eficaz para la recuperación de Pb (II) de disoluciones acuosas y no para el As(V). Es posible la desorción total del metal del residuo de rapa, lo que implica la posible reutilización de dicho sólido, así como una concentración del contaminante. La presencia de otros metales en la disolución no influye en el proceso desorción del metal.
Dimas-Rivera, 2011	Estudio de la interacción de metales pesados (Pb, Cd, Zn y Cr) en solución, en el proceso de biosorción por tres tipos de biomasa.	Se evaluó exitosamente las capacidades de adsorción de cada ion metálico con las biombras de levadura residual de cerveza, levadura de panadería y el alga <i>Caulerpa sp.</i> , encontrándose que el Pb ²⁺ y Cr ³⁺ se adsorben en mayor proporción que el Cd ²⁺ y Zn ²⁺ . Los grupos funcionales que participan el proceso de biosorción de la levadura residual de cervecería y de la levadura de panadería son los grupos carboxílicos, aminos y fosfatos, para la <i>Caulerpa sp.</i> son los carboxilos, aminos, sulfonatos y silicatos. El mecanismo que predomina en el proceso de biosorción para las tres biombras es el intercambio iónico.

Referencia	Tema del que trata	Resultados relevantes
<p>Montero-Álvarez et al., 2010</p>	<p>Utilización de Ch para la remoción de arsénico (As) del agua</p>	<p>Se maneja este biopolímero como perlas para la remoción del metal pesado arsénico (As) de agua preparada previamente con una concentración de 0.128 ppm de As; esta concentración es ligeramente superior a lo que marca la norma 001SEMARNAT-1996. Posteriormente el agua contaminada con As fue tratada con perlas de Ch bajo diferentes condiciones de pH. Los resultados muestran que la mayor efectividad para la remoción del metal As se da a pH neutro.</p>

Algunos ejemplos son la remoción de contaminantes como arsénico y plomo con residuos rapa [12] en donde se tiene como ventaja principal la utilización de desechos de origen biológico de otro tipo de procesos, así como la reutilización de las aguas tratadas. Por otra parte se analiza la remoción de diversos metales pesados a partir de tres tipos de biomasa [24] en donde se estudian principalmente las interacciones moleculares de los grupos funcionales entre los diferentes materiales y la utilización de Ch para la remoción de arsénico [25] a diferentes valores de pH.

A partir de los datos obtenidos se realizó la selección de los biopolímeros para la parte experimental de la investigación. Se tiene por un lado un biopolímero de tipo catiónico como lo es el Ch que es reportado como uno de los más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados y por otro lado un biopolímero de naturaleza aniónica, la goma Arábica (GA), la cual es la más reportada en interacciones con CMC para su aplicación en el recubrimiento de frutas para el mejoramiento de vida de anaquel. Las propiedades y descripción de cada uno de los biopolímeros seleccionados se encuentran en el ANEXO A.

CAPÍTULO 3. Objetivos e hipótesis

A partir del marco teórico y los antecedentes presentados se propuso estudiar y analizar las interacciones entre CMC con GA y Ch así como la formación de complejos solubles e insolubles de los sistemas CMC-GA y CMC-Ch para determinar cuál de los dos sistemas tiene mayor eficiencia en el tratamiento de aguas residuales contaminadas para el entrapamiento y remoción de Pb^{2+} . Se propuso analizar ambos sistemas por medio de potencial zeta, para así determinar cuál de los dos sistemas cumplía con la formación de complejos insolubles y que no sólo cumplieran con el entrapamiento del metal, sino que también facilitaran la remoción del mismo. Posteriormente se caracterizaron los complejos formados entre los biopolímeros y los complejos ya con el metal.

3.1. Hipótesis

Es posible la interacción entre carboximetilcelulosa (CMC) con otros biopolímeros como la goma Arábica (GA) y el quitosano (Ch) para la formación de complejos que capturen y remuevan Pb^{2+} de aguas contaminadas.

3.2. Objetivo General

Estudiar las interacciones de CMC con otros biopolímeros como GA y Ch, para su aplicación en el entrapamiento de Pb^{2+} de aguas contaminadas, acomplejando al metal y precipitándolo para su mejor remoción.

3.3. Objetivos particulares

- Elaborar suspensiones coloidales de los sistemas CMC-GA y CMC-Ch cinéticamente estables.
- Determinar la movilidad electroforética de los sistemas coloidales para llevar a cabo una comparación entre las interacciones moleculares de ambos sistemas.

- Seleccionar el sistema biopolimérico que cumpla con el atrapamiento y remoción del metal (Pb^{2+}) del sistema modelo a tratar.
- Caracterizar los complejos solubles e insolubles obtenidos con el sistema seleccionado y aplicarlos en el atrapamiento de Pb^{2+} .
- Cuantificar el porcentaje de remoción de Pb^{2+} a partir de su atrapamiento por medio de la interacción entre la CMC con el biopolímero seleccionado.
- Obtener conocimientos enfocados en la utilización de equipos de laboratorio asociados al área de biotecnología.

CAPÍTULO 4. Metodología

La metodología aplicada para el análisis y estudio del entrapamiento y remoción de Pb^{2+} de aguas contaminadas por medio del proceso de biosorción y coagulación-floculación, fue seleccionada a partir de la revisión bibliográfica basada en estudios anteriores. Se realizaron pruebas electrocinéticas para obtener información acerca de las cargas netas superficiales presentes en los biopolímeros de estudio y poder analizar las interacciones y la formación de complejos entre CMC-GA y CMC-Ch. Posteriormente, se seleccionó la mezcla de biopolímeros que tuvo las interacciones más favorables para el proceso de remoción del metal a tratar. Se realizó la caracterización de los complejos solubles e insolubles obtenidos a partir de los biopolímeros seleccionados por medio de microscopía óptica, pruebas de FT-IR y titulación ácido-base para determinar la relación teórica óptima de la mezcla. Posteriormente se realizaron pruebas para verificar la eficiencia del sistema biopolimérico aplicado al proceso de remoción de Pb^{2+} , así como la caracterización por FT-IR de los complejos que entrapaban dicho contaminante.

4.1. Preparación de dispersiones y soluciones

Se elaboraron dispersiones acuosas de GA (1.00% p/p), CMC (0.25% p/p) y Ch (1.00% p/p). Las dispersiones de GA (SIGMA ALDRICH) y CMC (Droguería Cosmopolita) se realizaron en agua desionizada con pH aproximado de 6.5. La dispersión de Ch de medio peso molecular (SIGMA ALDRICH) se llevó a cabo en agua desionizada con ácido acético (1.00% v/v) (TECSIQUIM). Las soluciones de NaOH y HCl se prepararon a 0.1N en agua desionizada.

Para la solución de plomo, se utilizó una solución stock de 4000 ppm preparada con nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$] (SIGMA ALDRICH), la cual se diluyó en agua acidificada (pH 2) con ácido nítrico (TECSIQUIM) para obtener una solución con una concentración de plomo a 100 ppm.

4.2. Potencial zeta

Para la caracterización de los materiales poliméricos (GA, CMC y Ch) se analizaron las dispersiones por la técnica de potencial zeta (ZetaSizer Nano NS). Para dicho análisis se modificó el pH natural de cada dispersión en un intervalo de pH de 2-10 (Potenciómetro Orion 250) y se obtuvo una gráfica de potencial zeta vs pH para discriminar y analizar las posibles interacciones entre los sistemas CMC-GA y CMC-Ch

4.3. Titulación de Ch con CMC

Posterior al análisis de potencial zeta de ambos sistemas, se seleccionó el sistema CMC-Ch para la remoción de Pb^{2+} por la naturaleza de sus interacciones electrocinéticas. Se realizaron titulaciones de Ch con CMC en relaciones másicas CMC-Ch desde [0.1:1] hasta [1:1] v/v, aumentando la cantidad de CMC 0.1 en cada relación, esto para ver el comportamiento de la mezcla a diferentes relaciones entre los biopolímeros. Posterior al cálculo y obtención de la relación teórica óptima entre ambos biopolímeros (CMC y Ch) **ANEXO C**, se realizaron titulaciones desde [0.2:1] hasta [2:1] v/v aumentando la cantidad de CMC 0.2 en cada relación, con el fin de verificar la reproducibilidad del comportamiento de la mezcla a diferentes relaciones CMC-Ch, llegando hasta la relación teórica óptima. Se monitoreó cómo fue cambiando el pH (Potenciómetro Orion 250) y el potencial zeta (ZetaSizer Nano NS) en cada relación másica. Posteriormente se graficaron dichos datos y se obtuvieron micrografías ópticas de los coacervados formados.

4.4. Titulación ácido-base

Para la obtención de la relación teórica óptima se tomaron alícuotas de 20 mL de cada dispersión [CMC (0.25% p/p), Ch (1.00% p/p), ácido acético (1.00% v/v) y agua desionizada] y se titularon con 20 mL de HCl 0.1N ó 20 mL de NaOH 0.1N (dependiendo de la naturaleza de cada sustancia) para variar desde pH ácidos a pH básicos y así obtener una gráfica de pH vs mL de HCl/NaOH. A partir de dicha gráfica se realizaron los respectivos cálculos presentes en el **ANEXO C** para obtener la relación teórica óptima de CMC-Ch a partir de los moles equivalentes del NaOH y HCl.

4.5. Micrografías

Se obtuvieron micrografías con un microscopio óptico (Olympus BX45-10x) acoplado a un sistema de análisis de imágenes, con el lente de resolución 10x, de los coacervados formados y precipitados en ambas titulaciones. Las muestras observadas se obtuvieron directamente de los coacervados insolubles presentes en las mezclas, antes de cualquier proceso de centrifugación y/o secado (vía húmeda). De cada muestra se tomaron de alrededor de 10 micrografías de las cuales se seleccionó una imagen por mezcla para el informe. Cabe mencionar que las características visibles de los complejos eran muy similares en las micrografías capturadas de cada muestra, por lo cual el criterio de selección se basó principalmente en la calidad y presentación de cada imagen.

4.6. Espectroscopía FT-IR

Se realizaron pruebas de espectroscopía FT-IR (PERKIN ELMER, Software SPECTRUM) para la caracterización de las moléculas presentes en las dispersiones de Ch (0.25% p/p) y CMC (1.00% p/p) en un intervalo de número de onda desde 500-2000. También se caracterizaron por medio de esta técnica las mezclas de CMC con Ch con y sin plomo. Para dichas mezclas se tomaron en cuenta diferentes relaciones másicas porcentuales entre la CMC con el Pb las cuales variaron desde 20%, 40%, 80%, 100%, 150% y 200% p/p (CMC/Pb). Posteriormente se le adicionó el Ch, en donde las cantidades utilizadas dependieron de la cantidad de CMC en cada relación con plomo, tomando en cuenta la relación teórica óptima entre CMC y Ch. Para el análisis de las muestras, se realizaron las mezclas de las dispersiones, posteriormente se centrifugaron (HERMLE Z 323 K, 30min a 5000 rpm a 25°C) y se separó el precipitado del sobrenadante. Al sobrenadante se le realizaron pruebas de absorción atómica (descritas más adelante) y el precipitado se secó a 30°C para el análisis FT-IR con ATR de las películas resultantes de cada una de las mezclas con diferentes relaciones Pb-CMC.

4.7. Evaluación de la precipitación

Se sometió a centrifugación (LUMisizer L.U.M. Gmbht, 255 ciclos de 30s a 4000 rpm) 1 mL de cada una de las mezclas obtenidas de Pb-CMC (0%, 20%, 40%, 80%, 100%, 150% y 200% p/p [g CMC/g Pb]) con Ch (tomando en cuenta la relación teórica óptima CMC-Ch) para evaluar la cantidad de precipitado en cada una de las relaciones Pb-CMC-Ch, esto a partir de la diferencia de alturas reportadas en el software del equipo.

4.8. Absorción atómica

Se realizó el análisis de remoción de plomo en un espectrómetro de absorción atómica (EspectrAA 220FS VARIAN) de acetileno/aire, utilizando una lámpara para detección de Plomo. El análisis se le hizo al sobrenadante que resultó después de la centrifugación (HERMLE Z 323 K, 30min a 5000 rpm a 25°C), separación y secado (Horno de SHEL LAB, 24 hrs a 36°C) de los coacervados en las mezclas a diferentes relaciones de gramos de CMC entre gramos de plomo (desde 0%, 20%, 40%, 80%, 100%, 150% y 200% p/p) con Ch. Se cuantificó el cambio de concentración (ppm) en cada una de las relaciones másicas utilizadas entre Pb-CMC con y sin la presencia de Ch para observar el efecto que se tiene al incorporar un segundo biopolímero. Los datos obtenidos se tomaron a partir de una curva de calibración que se hizo con soluciones stock a diferentes concentraciones (0, 50, 100 y 150 ppm).

CAPÍTULO 5. Resultados y discusión

La variación del potencial zeta en función del pH para CMC, Ch y GA se presenta en la **Figura 6**. La carga neta del Ch fue positiva, debido a la presencia de grupos aminos en su estructura molecular [26], mientras que las cargas netas para la GA y la CMC fueron negativas lo que es explicado por la naturaleza aniónica de sus principales grupos funcionales, los grupos carboxilos tanto de la CMC [16] y de los azúcares presentes en la molécula de la GA [15].

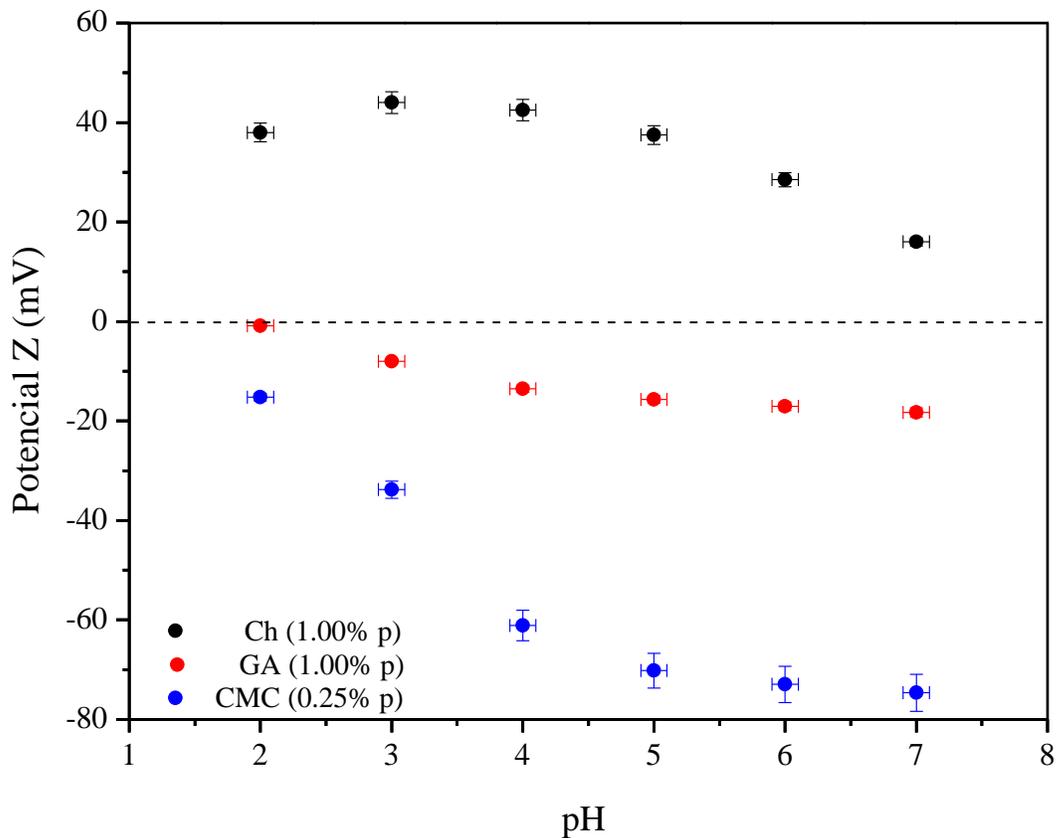


Figura 6. Potencial zeta de CMC, Ch y GA

Con el análisis de la gráfica anterior, se dedujo que entre la GA y la CMC las interacciones electrostáticas serían repulsivas al tener ambos biopolímeros una carga negativa. Por el contrario, la mezcla CMC-Ch, al tener cargas superficiales opuestas, tienen mayor afinidad electrostática, por lo que es posible la formación de complejos solubles e insolubles entre ambos biopolímeros. [17]

Sin embargo, a pesar de la naturaleza de sus cargas, se hicieron las mezclas de ambos sistemas. La CMC y la GA coexistieron en solución a las concentraciones y relaciones másicas empleadas, por lo que es probable que las fuerzas de atracción fueran originadas por puentes de hidrógeno y segmentos hidrófobos [18], lo que permitió establecer un equilibrio de fuerzas con las repulsiones electrostáticas.

Por otro lado, las mezclas de CMC-Ch presentaron fuertes interacciones electrostáticas, que originaron su asociación y complejación [17], formando una membrana filamentosa, rugosa y opaca que a diferentes relaciones másicas presentaban diferentes características visibles y diferente comportamiento en la dispersión ya que a mayor cantidad de CMC se observaba la precipitación del coacervado y en concentraciones menores de CMC ocurría la floculación del coacervado, como se muestra en las fotografías de la **Figura 7**.

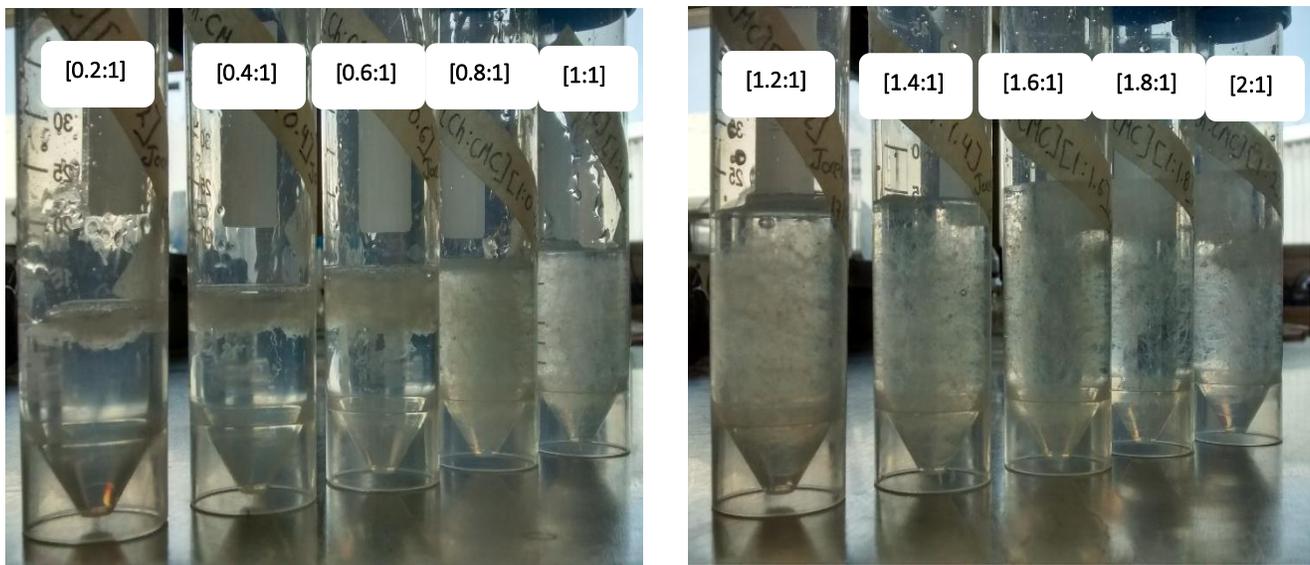


Figura 7. Complejos insolubles formados entre CMC-Ch a las diferentes relaciones trabajadas.

Cabe mencionar que en las mezclas entre CMC y GA no se percibió a simple vista la formación de complejos insolubles en ningún valor de pH utilizado. La mezcla de estos biopolímeros no presentó ninguna variación perceptible a las condiciones de pH y de temperatura trabajada. Debido a estas pruebas, y al análisis de potencial zeta se optó por trabajar con el sistema CMC-Ch para el entrapamiento del

Pb^{2+} ya que lo que se estaba buscando era la formación de complejos insolubles para la precipitación y remoción del metal.

Posteriormente se trabajó únicamente con el sistema CMC-Ch realizando una titulación del Ch con CMC. En la **Figura 8** se observa el comportamiento del pH para las distintas relaciones volumétricas utilizadas entre CMC-Ch. El pH fluctuó entre 3.55 y 4 debido a los pH de las dispersiones stock, 3.55 de la dispersión de Ch y 7.4 para la dispersión de CMC.

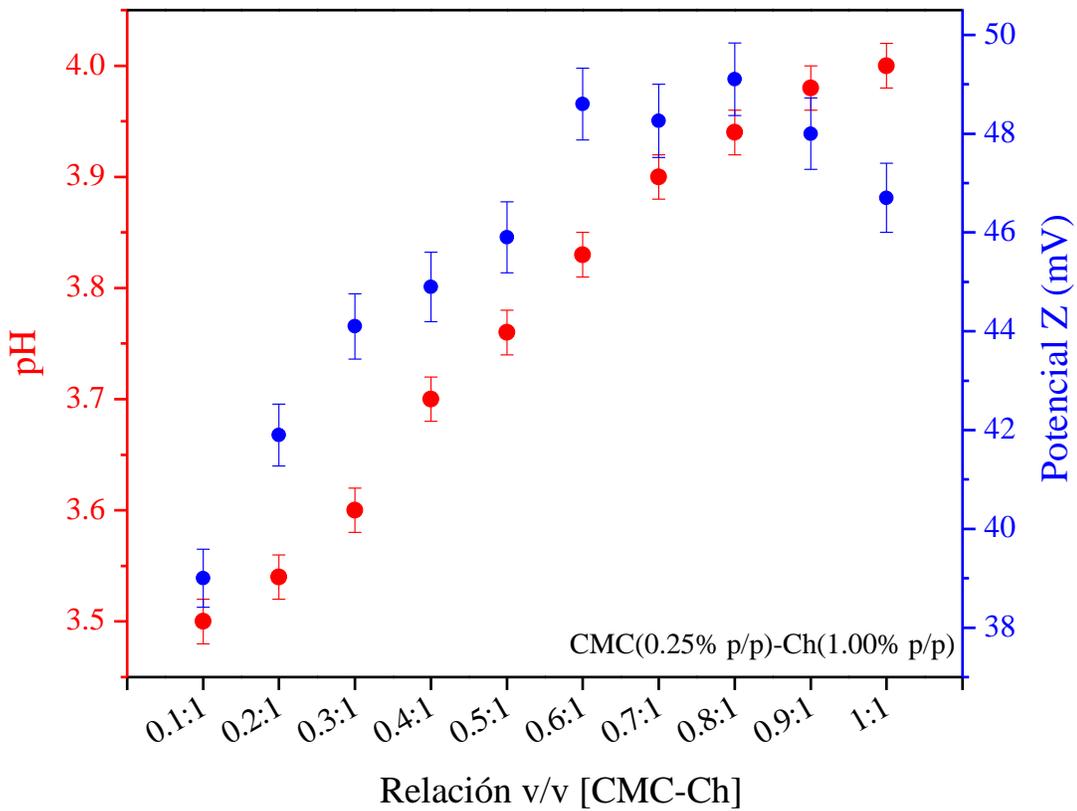


Figura 8. Potencial zeta de la titulación de Ch con CMC

En la **Figura 8** del lado derecho, se muestra la carga neta superficial (conocida como potencial zeta) de las mismas relaciones másicas. La carga neta de cada una de las muestras va aumentando conforme va aumentando la cantidad de CMC hasta que en una relación [0.8:1] se presenta un máximo y posteriormente

empieza a descender. Cabe mencionar que el potencial zeta de las mezclas de CMC-Ch fue siempre positivo, lo que quiere decir que el acomodo molecular fue dirigido principalmente por las moléculas del Ch, ya que su carga neta positiva siempre estuvo en exceso en las mezclas CMC-Ch.

Posteriormente, se obtuvieron micrográficas (10x) de las mezclas CMC-Ch v/v las cuales se observan en la **Figura 9**. Conforme la relación másica entre los dos biopolímeros tendió a producir una relación estequiométrica en las magnitudes de las cargas opuestas, los complejos formados fueron creciendo y compactándose, y una membrana polimérica recubrió los complejos asociados. Conforme las relaciones másicas entre los biopolímeros se alejaron de la estequiometría entre cargas opuestas, los complejos empezaron a fragmentarse y la envoltura tendió a desaparecer.

Se observa que en relaciones de CMC-Ch menores a [0.7:1], la morfología de las membranas formadas tiene una mayor rigidez y son más uniformes respecto a las relaciones de mayor concentración de CMC, en donde las estructuras empiezan a ser más delgadas a simple vista. Estos comportamientos también se observaron al momento de tomar la muestra, ya que los complejos obtenidos a relaciones bajas presentaban una resistencia mayor al ser cortados, comparados con los complejos formados a relaciones mayores, los cuales formaban aglomerados dispersos en la mezcla, por lo cual se podían separar con mayor facilidad. En las imágenes se puede observar como las membranas, a relaciones mayores a [0.7:1], empiezan a presentar grietas y adelgazamiento.

Posteriormente se realizó un análisis a partir de una titulación ácido-base en 20 mL de cada una de las dispersiones de Ch (1.00% p/p) y CMC (0.25% p/p), a 20 mL de solución de ácido acético (1.00% v/v) y a 20 mL de agua desionizada. Se tituló con 20 mL de HCl a 0.1N la dispersión CMC y el agua desionizada y con 20 mL de NaOH a 0.1N la dispersión de Ch y la solución de ácido acético. Se obtuvo un barrido desde los valores de pH originales de cada dispersión hasta que se agotaron los 20 mL del ácido o de sosa. A partir de las gráficas obtenidas en la titulación de cada una de las dispersiones y soluciones se obtuvieron relaciones de 4.6×10^{-3} mol HCl/g CMC y 2.17×10^{-3} mol NaOH/g Ch. Debido a que los equivalentes tanto de HCl como de NaOH son 1, se tiene que la relación másica óptima CMC-Ch es de 2 g Ch/g CMC. En el **ANEXO C** se explica más a detalle el procedimiento y las consideraciones que se tuvieron, y se presentan las gráficas de cada una de las titulaciones.

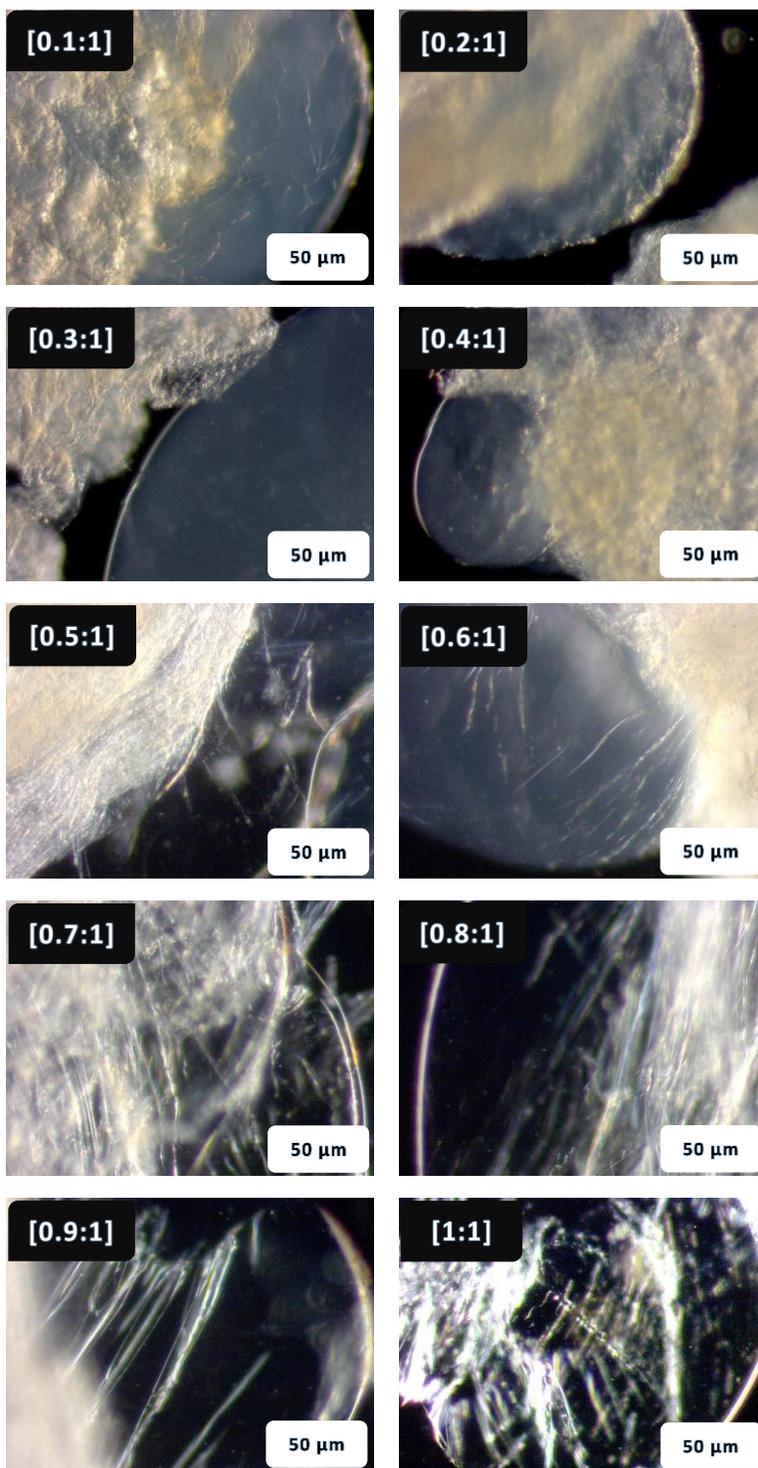


Figura 9. Micrografías de sistema CMC-Ch de [0.1:1] a [1:1] v/v.

A partir de la relación teórica obtenida se realizaron nuevas titulaciones CMC-Ch, tomando en cuenta la concentración de ambas dispersiones (CMC 0.25% p/p y Ch 1.00% p/p) para las diferentes relaciones de CMC-Ch que varían desde [0.2:1] a [2:1] v/v por cada 0.2 de CMC. Esto se hizo para verificar la reproducibilidad del comportamiento que se pudo observar en las micrografías anteriores, teniendo relaciones aún mayores hasta llegar a la relación teórica obtenida. En la **Figura 10** se muestran las microscopías ópticas obtenidas a las nuevas relaciones trabajadas. Se observa que a partir de la relación [0.8:1] las estructuras se empiezan a agrietar y su morfología se empieza a deformar, originando membranas con bordes irregulares, mientras que en las primeras 3 relaciones se muestran membranas con estructuras uniformes a simple vista, sin grietas y con bordes regulares.

Comparando las micrografías obtenidas en la **Figura 9** con las de la **Figura 10**, se corrobora que el comportamiento y las características visibles que presentan los coacervados son iguales, ya que a relaciones menores de [0.8:1] v/v los complejos formados tienen una morfología más rígida, uniforme y con menos bordes irregulares a simple vista, que a relaciones mayores en donde se ocupa una mayor cantidad de CMC. Esto también se pudo observar al momento de preparar la muestra, ya que a relaciones mayores, los complejos insolubles estaban dispersos en la solución, mientras que a relaciones bajas los complejos estaban fuertemente unidos entre sí y presentaban mayor resistencia al ser separados. Sin embargo, la relación teórica óptima (estequiometría) muestra que la capacidad máxima de interacción entre ambos biopolímeros es de [CMC-Ch] [1:2] p/p o [2:1] v/v, lo cual quiere decir que es la máxima relación en donde va a ver formación de complejos aglomerados.

Como se ve en las micrografías aunque a relaciones mayores las membranas empiezan a presentar bordes irregulares y menor fuerza de cohesión, aún se presenta interacción entre ambos biopolímeros formando complejos coacervados, por lo que se puede deducir que el cálculo de la relación teórica óptima fue correcto ya que a las condiciones trabajadas, los biopolímeros siguen cumpliendo con la formación de complejos insolubles, sin embargo a relaciones bajas de CMC-Ch, menores que [0.8:1] v/v, los complejos insolubles son más uniformes y elásticos que en relaciones donde la cantidad de CMC es mayor.

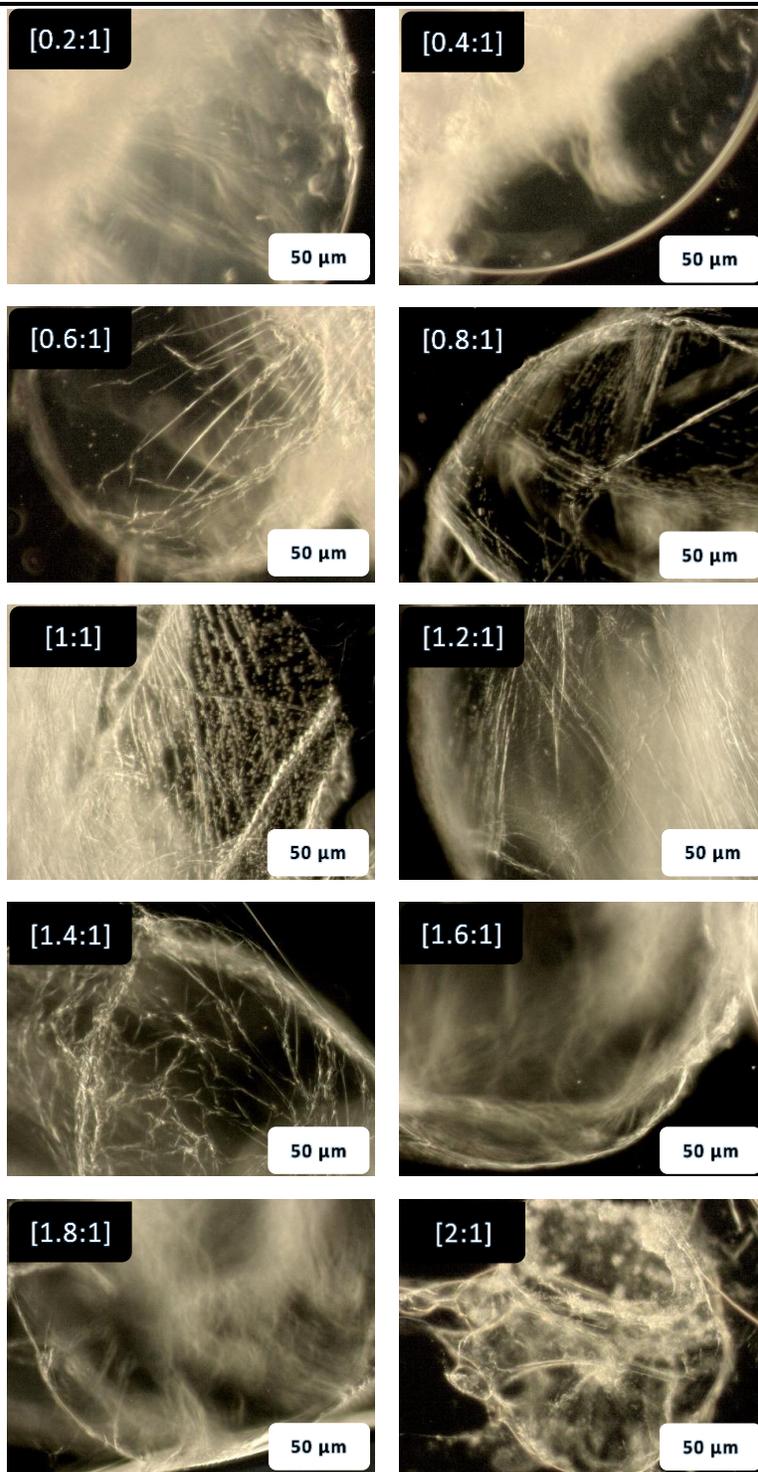


Figura 10. Micrografías de sistema CMC-Ch de [0.2:1] a [2:1] v/v.

Se realizaron pruebas de Espectroscopía FT-IR de las dispersiones de CMC y Ch para compararlas con las presentadas en la literatura y así tener la caracterización de las sustancias utilizadas como se muestra en el **ANEXO D** en donde se presentan los picos característicos de las moléculas de CMC y Ch a las condiciones de trabajo.

De la misma manera se realizó la caracterización de los complejos obtenidos a partir de la centrifugación de la mezcla entre CMC-Ch a una relación [1:2] p/p (o [2:1] v/v) para localizar los grupos funcionales y enlaces formados por la interacción entre las moléculas de ambos biopolímeros. En la **Figura 11** se observan los picos característicos de las moléculas de CMC y Ch. En el espectro de CMC se representan principalmente los grupos carboxilo, en donde se espera ver la mayor interacción con las moléculas del Ch y del plomo por la naturaleza de su carga neta negativa, también se presentan los grupos de su estructura piranósica característica y el grupo funcional éter [27]. En el espectro del Ch, de igual forma aparece el número de onda característico de la estructura piranósica de la molécula, así como su grupo funcional éter y el grupo amino que es el que le da la carga neta positiva a la molécula de Ch. [27]

A lo largo del espectro se puede observar la similitud que existe entre el espectro de la dispersión de Ch con la del complejo formado, debido a que como se observó y explicó en la **Figura 8** (donde se describe el comportamiento del pH de las mezclas de CMC-Ch) la estructura que predominó en las mezclas fue la del Ch, por otro lado, la relación que se escogió para dicho análisis el doble de Ch que de CMC. Sin embargo, la influencia que tiene la CMC en la formación del complejo coacervado en el pico formado en el número de onda 1322, el cual se puede ver más largo y con una mayor pronunciación que en el espectro de Ch. Esto se puede explicar debido a la formación de algunos aniones carboxilatos originados por la interacción de la CMC con el agua desionizada y su comportamiento polielectrolítico, provocando la pérdida de protones y la ionización de los grupos carboxilo de la CMC en dispersión. [27] Este fenómeno es el mismo que se origina por la interacción entre la CMC y el Ch, ya que al estar interaccionando entre sí comienza a ver un movimiento de cargas originando la formación de aniones carboxilatos los cuales interaccionan con los grupos amino de la molécula de Ch. [27]

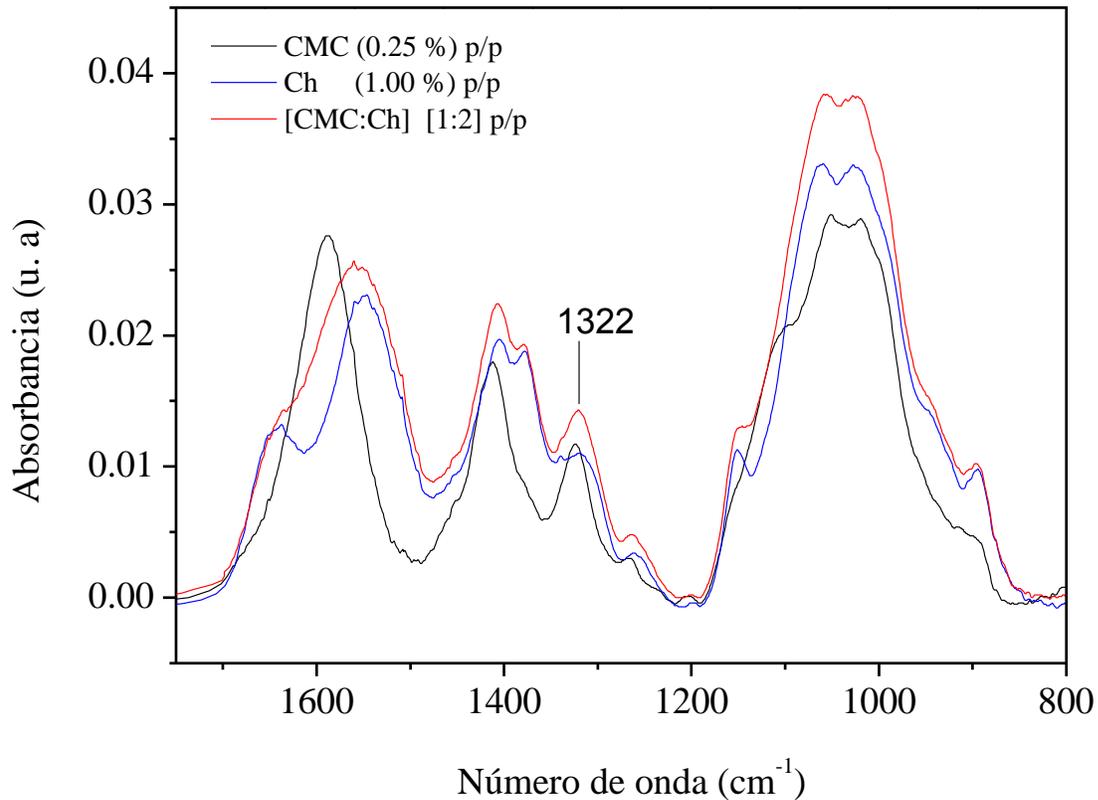


Figura 11. Espectros de FT-IR de CMC, Ch e interacción entre ambos biopolímeros.

Posteriormente se hicieron nuevas mezclas a diferentes relaciones volumétricas entre la dispersión de CMC (0.25% p/p) y la solución de plomo (Pb^{2+} , 100 ppm) (mL CMC/mL Pb (% v/v)) que fueron desde 20 hasta 200% v/v. Se hicieron pruebas de absorción atómica para determinar la variación de la concentración de Pb^{2+} al aumentar la cantidad de CMC. Como se puede observar en la **Figura 12**, la cantidad de plomo iba disminuyendo al agregar más dispersión de CMC lo que da una garantía de que la biosorción del Pb^{2+} en la CMC, se fue dando con la adición del biopolímero.

En dicha prueba la cantidad de Pb^{2+} disminuyó desde 100 ppm hasta 32 ppm considerando y eliminando el efecto de la dilución por la adición de la dispersión de CMC, esto debido a que la molécula de CMC al

tener carga neta superficial negativa interactúa con moléculas con carga positiva, en este caso con las moléculas de Pb^{2+} presentes en la solución.

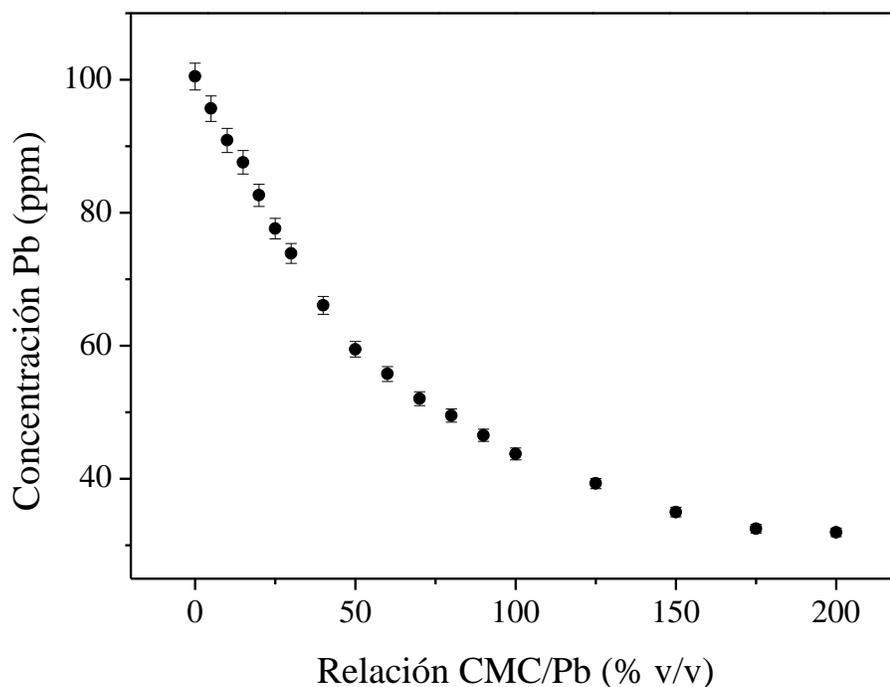


Figura 12. Remoción de plomo (100 ppm) utilizando CMC (0.25% p/p) como adsorbente.

Realizando el mismo procedimiento, se elaboraron mezclas de la dispersión de CMC y de la solución de Pb a diferentes relaciones que variaron desde 20 hasta 200% v/v (mL CMC/mL Pb (% v/v)) y posteriormente se le adicionó la dispersión de Ch (1.00% p/p) a cada una de las mezclas, considerando la relación teórica óptima obtenida por medio de la titulación ácido-base (2 g Ch/g CMC). Se observó la formación del complejo posterior a la adición del Ch, que precipitó instantáneamente interaccionando y complejándose con la molécula de CMC que ya tenía atrapado al Pb^{2+} . Los complejos insolubles formados al adicionar la dispersión de Ch, hicieron posible la precipitación del plomo lo cual se puede ver reflejado como un proceso de coagulación-floculación a nivel industrial.

El análisis para la cuantificación del cambio de la concentración de plomo se llevó a cabo por medio de pruebas de absorción atómica. Como se muestra en la **Figura 13**, la concentración de plomo en esta prueba

cambio de 100 ppm hasta 3.9 ppm, considerando y restando el efecto por dilución, teniendo un mayor porcentaje de reducción del Pb^{+2} a comparación de la prueba en donde sólo se utilizó CMC. Por otra parte, no sólo mejoró la remoción de plomo, sino también se hizo posible la precipitación del contaminante al añadir el Ch, lo que es de gran utilidad ya que no sólo ayuda con la remoción, sino también con la separación del metal.

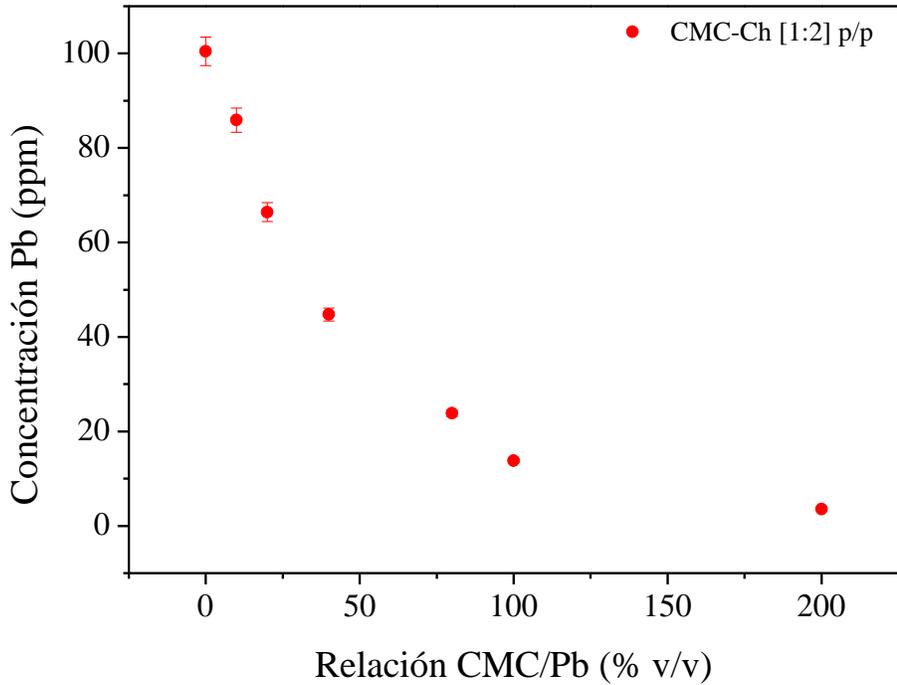


Figura 13. Remoción de plomo (100 ppm) utilizando CMC (0.25% p/p) como adsorbente y Ch (1.00% p/p) como coagulante/floculante en una relación CMC-Ch de [1:2] p/p

En la **Figura 14** se muestra la comparación de los porcentajes de remoción, utilizando sólo la CMC para remover el plomo y utilizando CMC y posteriormente Ch para el mismo propósito. Se tuvo un 68.8 % de remoción del plomo con la dispersión de CMC y un 96.5% utilizando en combinación las dispersiones de CMC y Ch, lo que muestra que la adición de dos biopolímeros conlleva a un mejor rendimiento, aumentando las propiedades de interacción con el contaminante y propiciando la precipitación del mismo para tener mayor facilidad de remoción del agua contaminada. Por otra parte, el uso de la CMC por sí sola se puede considerar para un pre tratamiento o tratamiento primario en aguas contaminadas para la

remoción del Pb pero si se desea llegar a la separación de las fases conviene adicionar como coagulante el Ch en interacción con la CMC.

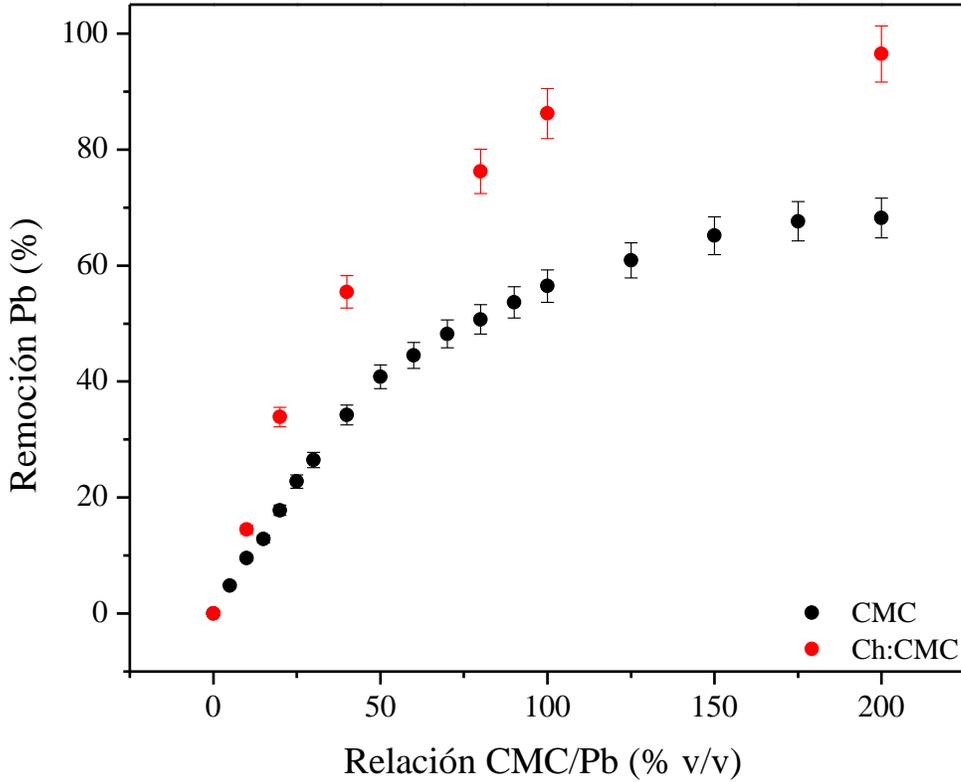


Figura 14. Comparación del porcentaje de remoción de plomo en sistemas Pb-CMC y Pb-CMC-Ch.

Se realizó un análisis de precipitación para cuantificar la cantidad de complejos formados en la solución. En la **Figura 15** se muestra la prueba realizada en el LUMisizer L.U.M. Gmbht (255 ciclos de 30s a 4000 rpm) a 1 mL de cada una de las mezclas porcentuales de Pb-CMC (0%, 20%, 40%, 80%, 100%, 150% y 200% p/p [g CMC/g Pb]) adicionando Ch (tomando en cuenta la relación teórica óptima de CMC-Ch [1:2] p/p), para cuantificar la variación de la altura del precipitado en cada una de las mezclas. Se corrobora que al adicionar un porcentaje mayor de biopolímero a la solución de Pb, mayor cantidad de precipitado, lo cual es de esperarse debido a que la CMC y el Ch siguen interaccionando fuertemente formando los complejos insolubles.

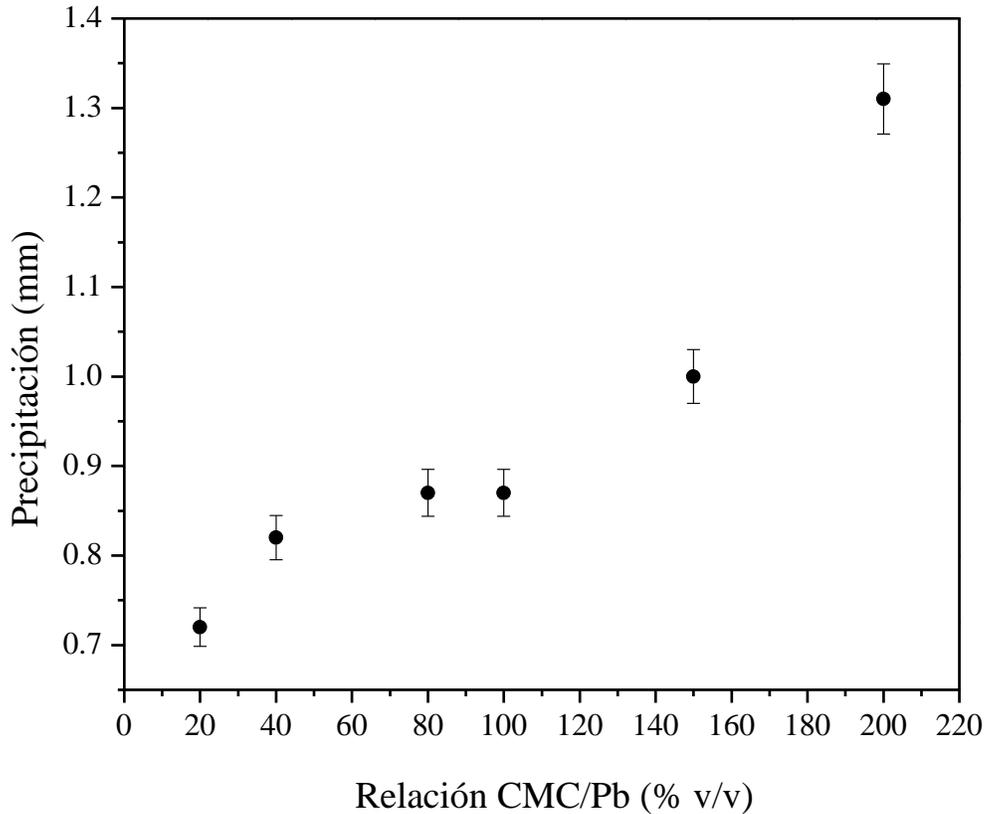


Figura 15. Precipitación de complejos insolubles entre Pb-CMC-Ch a diferentes relaciones porcentuales de g CMC/g Pb con relación CMC-Ch de [1:2] p/p.

Para caracterizar los complejos formados en la interacción Pb-CMC-Ch se centrifugaron las mezclas, utilizando el sobrenadante para las pruebas de absorción atómica descritas anteriormente y el precipitado (complejos insolubles) se caracterizó con pruebas de Espectrometría FT-IR para visualizar las diferencias de los enlaces presentes en los coacervados que ya entrampaban el Pb^{2+} en comparación con coacervados sin la presencia del metal. Como se puede ver en los espectros presentados en la **Figura 16**, se hizo por separado la comparación de las muestras con baja cantidad de CMC-Ch y las de alta cantidad de CMC-Ch con una muestra del coacervado sin Pb^{2+} .

En la **Figura 16a**, se notó el cambio en los enlaces representados en el número de onda de 1554 que corresponden a enlaces característicos del grupo carboxilo de la CMC, como se puede ver en los espectros de 40 y 80% dicho pico cambia su posición a 1583 y 1631 y se hace más angosto y de menor tamaño lo que da referencia a que la cantidad de grupos carboxilo disminuye, ya que empiezan a interaccionar con las moléculas de Pb^{2+} formando otro tipo de enlaces con el metal. [27] En la **Figura 16b** se ve el mismo fenómeno en donde el pico presente en 1554 se hace de menor tamaño y más angosto, sin embargo se puede ver que la variación de área de los picos en las concentraciones 100% y 200% es menor que la presentada en la gráfica superior que contiene relaciones Pb-CMC menores, debido a la cantidad de biopolímero utilizado, ya que a relaciones Pb-CMC de 100 y 200% el plomo presente está más diluido entre los biopolímeros y el espectro es muy similar a la de CMC-Ch que tiene ausencia de plomo.

Otra variación significativa ocurre en los picos ubicados en 1408 y 1320, el primero corresponde a las vibraciones de deformación de enlaces tipo $-O-H$ y el segundo es cuando hay presencia de aniones carboxilato $R-COO^-$ con vibraciones de tensión asimétricas y anti simétricas. [27] En la **Figura 16a** el pico en 1408 empieza a hacerse más ancho hasta que desaparece por el aumento del área del pico en 1320. Esto se debe a que el Pb^{2+} está interaccionando principalmente con el grupo carboxilo de la molécula de CMC, ocasionando que los iones de Na^+ y H^+ pegados a los iones carboxilo se empiecen a separar aumentando la cantidad de enlaces de aniones carboxilato y disminuyendo la cantidad de enlaces del tipo $-O-H$ para que la molécula de Pb^{2+} interaccione con los grupos $R-COO^-$ [27]. En ambas gráficas **16a** y **16b** ocurre el mismo fenómeno, sin embargo al igual que en el caso anterior, los cambios son más pronunciados a menores relaciones de Pb-CMC debido a que en altas relaciones el metal se encuentra más diluido en la mezcla polimérica.

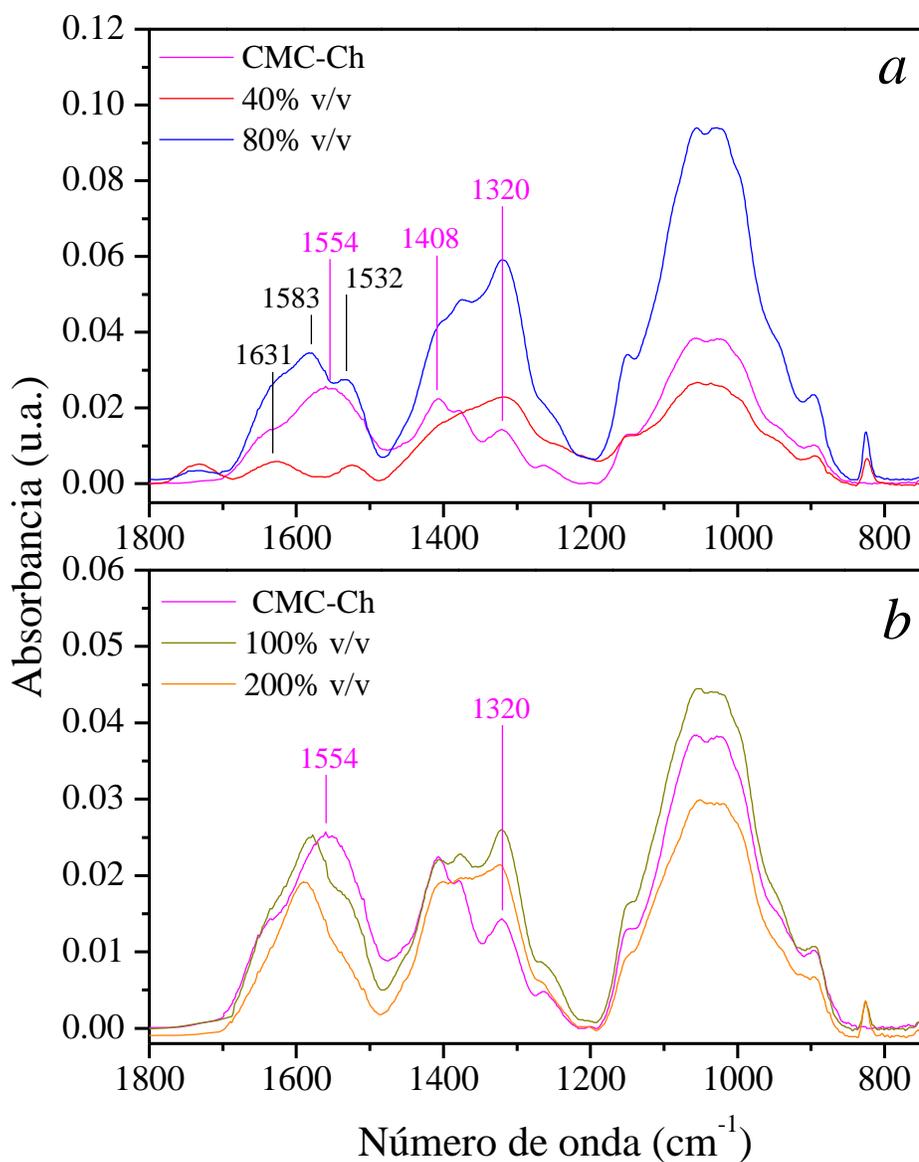


Figura 16 a, b. Espectrogramas FT-IR de complejos insolubles obtenidos a diferentes relaciones de Pb-CMC (Relación CMC-Ch de [1:2] p/p)

Conclusiones

La Carboximetilcelulosa (biopolímero aniónico) pueden tener interacciones de diferente índole con otros biopolímeros como lo son Goma Arábica (aniónico) y el Quitosano (catiónico), lo que le permite aumentar sus propiedades y sus funcionalidades para diversas aplicaciones como lo es en el caso de tratamiento de aguas contaminadas con Pb^{2+} .

Las mezclas de CMC-GA a las concentraciones y relaciones másicas utilizadas co-existieron en solución, debido a que se estableció un equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de repulsión electrostáticas (ambos son aniónicos) y las fuerzas de atracción debido a puentes hidrógeno y entre segmentos hidrofóbicos. Por otro lado, la mezcla de CMC-Ch presenta interacciones electrostáticas fuertes debido a sus cargas con magnitudes opuestas, y cuando se establecieron relaciones estequiométricas entre las cargas opuestas, los complejos discretos entre biopolímeros se consolidaron en una estructura aglomerada recubierta de una membrana que resulta en un material con propiedades viscoelásticas superiores.

Debido a lo anterior se descartó el sistema CMC-GA para la remoción de Pb^{2+} ya que se buscaba un sistema con el cual se llevara a cabo la remoción del metal y la formación de complejos insolubles para la precipitación del mismo.

A partir de titulación ácido-base se determinó la relación teórica óptima en el sistema CMC-Ch la cual fue de [1:2] p/p y/o [2:1] v/v (considerando las concentraciones de las dispersiones de CMC y Ch). Se observó que en relaciones menores a [0.8:1] v/v los complejos aglomerados, presentan una morfología más uniforme y elástica. A partir de las micrografías observadas se puede inferir que la relación real óptima no cumple completamente con la relación teórica óptima obtenida, sin embargo la relación teórica óptima calculada nos dio un margen en el cual siguió existiendo la formación de complejos insolubles estructurados a las condiciones de trabajo.

La remoción de Pb^{2+} de una solución a una concentración de 100 ppm, se logró adhiriendo la dispersión de CMC con la cual se llegó a una remoción de plomo del 68.8%.

Se demostró que la interacción entre CMC y el Ch es favorable en la remoción de Pb^{2+} obteniendo índices de remoción más favorables que al usar sólo CMC. Posterior a la adición de Ch en la mezcla de Pb-CMC se observó instantáneamente la formación de complejos insolubles. El sobrenadante se analizó por absorción atómica en donde se obtuvo que el porcentaje de Pb^{2+} removido que fue del 96.5%, el cual comparándolo con el resultado obtenido sólo con la CMC nos muestra las ventajas que se obtienen al utilizar mezclas de biopolímeros para aumentar las funcionalidades de los mismos.

Se puede ver la gran utilidad que tienen sistemas biológicos no vivos, como lo son los biopolímeros, para el tratamiento de aguas residuales, teniendo múltiples ventajas tanto ambientales como de aceptación social. Por otra parte, se siguen comprobando las ventajas que trae el uso de mezclas de biopolímeros para el aumento de sus propiedades funcionales y mejores resultados al momento de aplicarlos en diversos procesos. Por esta razón, se propone seguir con el estudio de estos sistemas o de sistemas de biopolímeros similares y su aplicación en la remoción de contaminantes como lo son los metales pesados, optimizando sus costos y sugiriendo biopolímeros alternos para proponer procesos con mejores rendimientos y eficiencias.

Anexos

En este capítulo se presentan los anexos de los cuales se hace referencia a lo largo del escrito anterior, complementando la información proporcionada dentro de la investigación tanto bibliográfica como experimental.

ANEXO A. Características y aplicaciones de la CMC, Ch y GA

Carboximetilcelulosa (CMC)

La carboximetilcelulosa es un hidrocoloide de bajo costo, se tiene principalmente en forma de polvo ligeramente higroscópico, color blancuzco, sin olor. Es un éter de celulosa que se obtiene por reacción de la celulosa en medio básico con ácido monocloroacético **Figura 17**. Es un biopolímero soluble en agua derivado de la celulosa con comportamiento aniónico. Este coloide es un protector fisiológicamente inerte de rápida solubilidad tiene la habilidad de formar películas, además de que puede espesar, suspender, estabilizar y dispersar. Estas propiedades le dan una amplia aplicación en la industria de los alimentos, farmacia y cosméticos, papel, textil, aceites y otras. [16]

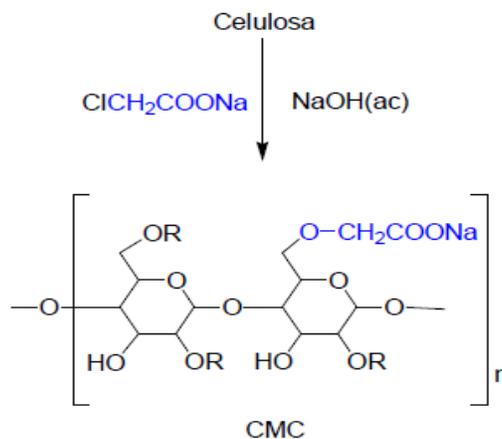


Figura 17. Formación de CMC a partir de celulosa en medio básico.

La celulosa es el más abundante de todos los materiales orgánicos, forma parte de los tejidos fibrosos de las plantas y está presente en vegetales y otros alimentos. La celulosa es soluble en agua, su solubilidad aumenta mediante el tratamiento con álcalis que hincha la estructura, seguida por la reacción con ácido tricloroacético, cloruro de metilo u óxido de propileno produciendo la carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) o hidroxipropilcelulosa (HPC). [16]

Durante la Primera Guerra Mundial la CMC fue usada como un sustituto potencial de la gelatina. Posteriormente se encontró que la CMC mejoraba el lavado al usar detergentes que la contuvieran, evitando la redeposición de la suciedad en la ropa. Con la llegada de la Segunda Guerra Mundial, los materiales usados normalmente para hacer limpiadores naturales de ropa (como los ácidos grasos) fueron utilizados con fines bélicos, dando pie a una mayor utilización y auge de las gomas solubles en agua, renovándose así el interés en la fabricación de la CMC. [28]

La primera aplicación alimenticia de la CMC se tuvo en los helados, cuyo éxito se debió en parte a la escasez de gelatina después de la Segunda Guerra Mundial. Para mediados de 1950, la CMC se estableció como un estabilizador de helados. A partir de esta fecha, además de usarse en alimentos, ha tenido gran auge en productos farmacéuticos, cosméticos, cementos, adhesivos y textiles. [28]

La CMC es producida en grandes cantidades, en grados comerciales crudos sin ningún refinamiento para emplearlo en detergentes, fluidos de perforación y en la industria papelera. En grados de pureza más altos se emplea como aditivo alimenticio. Por su carácter hidrofílico, presenta propiedades para formar películas, alta viscosidad, comportamiento adhesivo, entre algunas otras características; la CMC tiene una amplia variedad de aplicaciones, las cuales se mencionarán a continuación.

APLICACIONES DE LA CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)

La CMC es muy utilizada en diferentes tipos de industrias debido a sus propiedades espesantes y dispersantes. De igual forma es utilizada como formador de películas y recubrimientos de diferentes productos industriales [29].

Algunos ejemplos de aplicaciones de la CMC son en la industria de la construcción que se aplica en la mayoría de las composiciones de cementos y materias de construcción como estabilizador y agente hidrofílico; la industria de los detergentes es la que tiene mayor aplicación de CMC en la composición de sus jabones y detergentes la cual actúa como inhibidor de la redistribución de las grasas en las telas después de que ha sido eliminada por el detergente. En la agricultura, diversos tipos de pesticidas y sprays a base de agua contienen CMC que actúa como agente suspensor y adhesivo para unir el insecticida a las hojas de las plantas, también es utilizada como auxiliar en la degradación de algunos fertilizantes que son altamente contaminantes. En la industria papelera se emplea para reducir el consumo de cera y dejar un acabado más brillante y con mayor resistencia a las grasas en los papeles. Por otra parte, se ha probado hacer mezclas de CMC con almidón y fenol formaldehído para fabricar pegamentos de madera. Por otra parte, se ha destinado a materiales de limpieza dental y como formador de películas en cremas, lociones o shampoo. Es espesante y suspensor de pigmentos en pinturas y barnices y también suele emplearse para incrementar la viscosidad en algunos plásticos como el látex [29].

En la industria textil es reconocida por su utilidad como agente anti deformante de telas. En combinación con almidón se utiliza en operaciones de lavandería o en telas que posterior a su aplicación son tratadas con ácido y calor. En la industria farmacéutica y de medicina tiene diversas aplicaciones, las cuales pueden ir desde recubrimiento de tabletas debido a que es insoluble en el ambiente ácido del estómago y soluble en el medio básico del intestino. También encuentra aplicaciones en cirugías de córnea y torácicas, posterior a que los pulmones son engrapados se recubren con una capa de una solución de CMC para evitar fugas de aire y entrada de fluidos. Es un buen lubricante en las articulaciones. En la industria alimenticia principalmente se encuentra como recubrimiento de frutas para alargar su tiempo de vida de estante, es auxiliar en el batido de helados, cremas y natas, auxiliar en la formación de geles, gelatinas y pudines, así como suspensor en jugos de frutas y como coloide protector de emulsiones y mayonesas. Algunas otras aplicaciones que se han reportado de la CMC son en la fabricación de pañales y productos sanitarios del mismo tipo. Por su carácter hidrofílico, la CMC ayuda a que los líquidos se gelatinicen y se favorezca la retención [29].

Quitosano (Ch)

Entre los biopolímeros más usados en la actualidad se encuentran la quitina y el Ch, los cuales han tomado mucho auge por la gran cantidad de aplicaciones que se les ha encontrado y en especial por el poco impacto ambiental que causan a la naturaleza. El Ch es un derivado de la quitina, la cual es una poli (β -N-acetilglucosamina) que, mediante una reacción de desacetilación, se convierte en Ch (poli (β -N-acetilglucosamina-co- β glucosamina)) [30]. El grado de acetilación (GA) representa la proporción de unidades N-acetil-D-glucosaminas respecto al número total de unidades, y es el que permite diferenciar entre la quitina y el Ch. El Ch se diferencia de la quitina por su GA, algunos investigadores consideran que la quitina con más de un 50% de desacetilación se le considera como Ch, mientras que otros la definen con un grado de desacetilación superior al 60%. Usualmente el GA de la quitina se encuentra comprendido entre 60-98%. En el caso del Ch, el GA debe encontrarse por debajo del 50%. Este valor determinará además el límite de solubilidad de este polímero en soluciones diluidas de ácido acético ($2 < \text{pH} < 6$). Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100% el polímero se conoce como quitano como se muestra en la **Figura 18** [31].

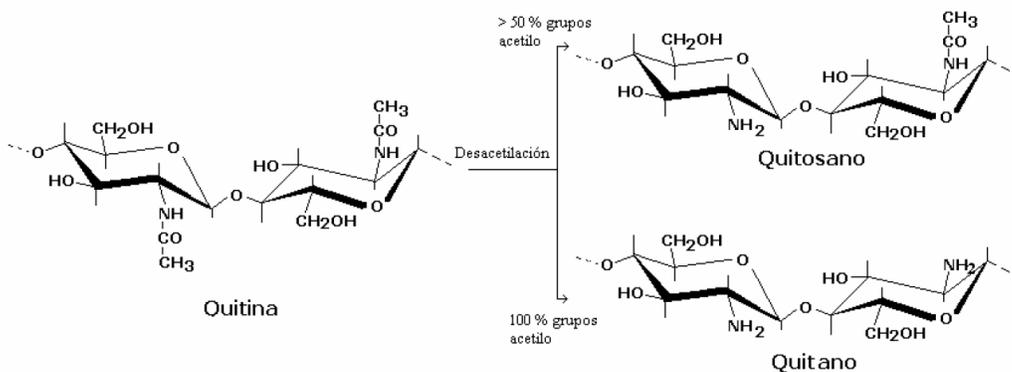


Figura 18. Relación estructural entre la quitina y sus derivados. [30]

La quitina, después de la celulosa, es el segundo polisacárido de mayor abundancia en la naturaleza. Se obtiene a partir del exoesqueleto de crustáceos, alas de insectos, paredes celulares de hongos, algas, etc. Por su parte, el Ch también se puede obtener en forma natural en las paredes celulares de algunas plantas

y hongos, sin embargo, la obtención principal del Ch es a nivel industrial, mediante el proceso de desacetilación química y enzimática de la quitina [30].

El Ch tiene propiedades biológicas; es antimicrobiano, anticolesterolémico, biocompatible y biodegradable, además de producir efectos relacionados con la permeabilidad en membranas [31].

El Ch es un sólido blanco, amorfo, cuya estructura es sustancialmente la de la quitina. Por las condiciones extremas de desacetilación, el Ch tiene una cadena más corta que la de la quitina original, alrededor de 25 a 30 unidades menos de glucosamina. Es soluble en soluciones ácidas acuosas y la viscosidad de estas soluciones depende del grado de desacetilación y del grado de degradación del polímero, ya que se comporta como polielectrólito, causando interacciones repulsivas electrostáticas entre los grupos aminos ionizados a lo largo de la cadena polimérica. [26]

Las características fisicoquímicas así como la presencia de grupos amino en la estructura del Ch, lo hace uno de los biopolímeros más versátiles que se estudian para diversas aplicaciones. La solubilidad y viscosidad del Ch así como su acción de “imán bioquímico” [26] lo hacen aplicable a diferentes usos.

La interacción del Ch con iones metálicos es un mecanismo complejo que implica la quelación de estos iones metálicos, para ello requieren de los grupos $-OH$ y $-O$ de los residuos de D-glucosamina como ligantes, y al menos 2 o más grupos aminos de una misma cadena para unirse a un mismo ion metálico. Este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos aminos libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros. Los grupos amino libres del Ch resultan mucho más efectivos para acomplejar los iones metálicos que los grupos acetilo de la quitina. Las propiedades del Ch conducen a la protonación de los grupos amino a pH's ácidos. Estas propiedades catiónicas del Ch hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas. [25]

APLICACIONES DEL Ch

En la industria farmacéutica se utiliza como regulador de peso corporal y de la presión arterial, por lo cual también se relaciona con la disminución de grasas. En la industria de alimentos se utiliza para dar consistencia y viscosidad a los aderezos para ensalada y mayonesas, como soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, agente de oxidación controlada, entre otros usos. En la agricultura y ganadería se emplea en recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes y como aditivo para alimento de animales. [26]

En Química Analítica se utiliza como intercambiadores de iones, adsorción de metales pesados, aplicaciones cromatográficas y fabricación de electrodos específicos para metales. En Biomedicina se emplea en la fabricación de membranas para hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras y sistemas liberadores de fármacos. En la industria papelera, donde el principal insumo es la celulosa, el Ch sirve para fijar y dar resistencia al papel, mientras una de sus más prometedoras aplicaciones podría ser como plástico biodegradable, sustituyendo al plástico tradicional derivado del petróleo, uno de los materiales más usados en el mundo y más difíciles de degradarse, lo que genera contaminación. [26] Otras de las aplicaciones están en la industria de los cosméticos, donde el Ch se introduce en cremas humectantes, pues es una molécula que adsorbe el agua. Algunos fabricantes de shampoo lo utilizan como ingrediente, ya que desarrolla una película que da protección y brillo al cabello. [26]

Sin embargo a pesar de sus variados usos, cabe destacar que en la actualidad es ampliamente utilizado en el tratamiento de agua, como agente floculante y coagulante, tratamiento de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agente filtrante para piscinas y spas, remoción de metales y de surfactantes.

Goma Arábiga (GA)

La más antigua y más conocida de las gomas naturales es la GA, también conocida como goma de acacia, goma de Turquía y goma Senegal. Esta goma se produce a partir de la exudación gomosa seca obtenida

de varias especies de árboles de Acacia de la familia de las leguminosas, de las cuáles existen más de 500 especies [32].

La goma aparece entre las grietas o rajaduras de los troncos de los árboles que exudan en forma de esferas que semejan lágrimas. Estos exudados son recolectados a mano los cuales son procesados para diferentes especificaciones [32].

La GA existe en la naturaleza como una sal neutra o ligeramente ácida de un polisacárido complejo conteniendo calcio, magnesio y potasio [32]. Químicamente, la GA es una mezcla de diferentes macromoléculas de diferente tamaño y composición, principalmente de hidratos de carbono y proteínas [31]. Debido a sus propiedades tensoactivas y reológicas excepcionales, diversas investigaciones se han realizado en los últimos años para revelar la estructura molecular de la goma. La mayoría de los autores indican que la GA es un heteroglicano complejo con peso molecular de 250-1.000 kDa que consiste principalmente en tres fracciones como se muestra en la **Figura 19**. La principal es un polisacárido altamente ramificado de poli- β -D-galactosas unidas mediante enlace β -(1-3) con ramificaciones de L-Arabinosa y L-Ramnosa, que terminan en ácido gulurónico (en la naturaleza se encuentran las sales de éstos con magnesio, potasio, y calcio); la segunda es una fracción menor (~10 % de su peso total) que es de un peso molecular más alto (~ 1×10^6 g/mol) con complejo de proteína arabino-galactano en el cual las cadenas de arabino-galactano se unen covalentemente a una cadena de proteína a través de serina e hidroxiprolina. El arabino-galactano unido en el complejo contiene ~13% (por mol) de ácido gulurónico; y la tercera fracción, la cual es más pequeña (~1% del total) que tiene el más alto contenido de proteína (~50% en peso) es una glucoproteína que difiere en su composición aminoacídica de la segunda fracción [15].

Debido a su alta solubilidad en agua, la GA es única entre los hidrocoloides naturales. La mayoría de las gomas naturales no se pueden disolver en agua a más del 5% debido a sus altas viscosidades. Sin embargo, la GA puede producir soluciones de hasta 50% de concentración sin tener gran incremento de su viscosidad hasta concentraciones <40%. Esta característica es la responsable de las propiedades estabilizantes y emulsionantes de esta goma [32].

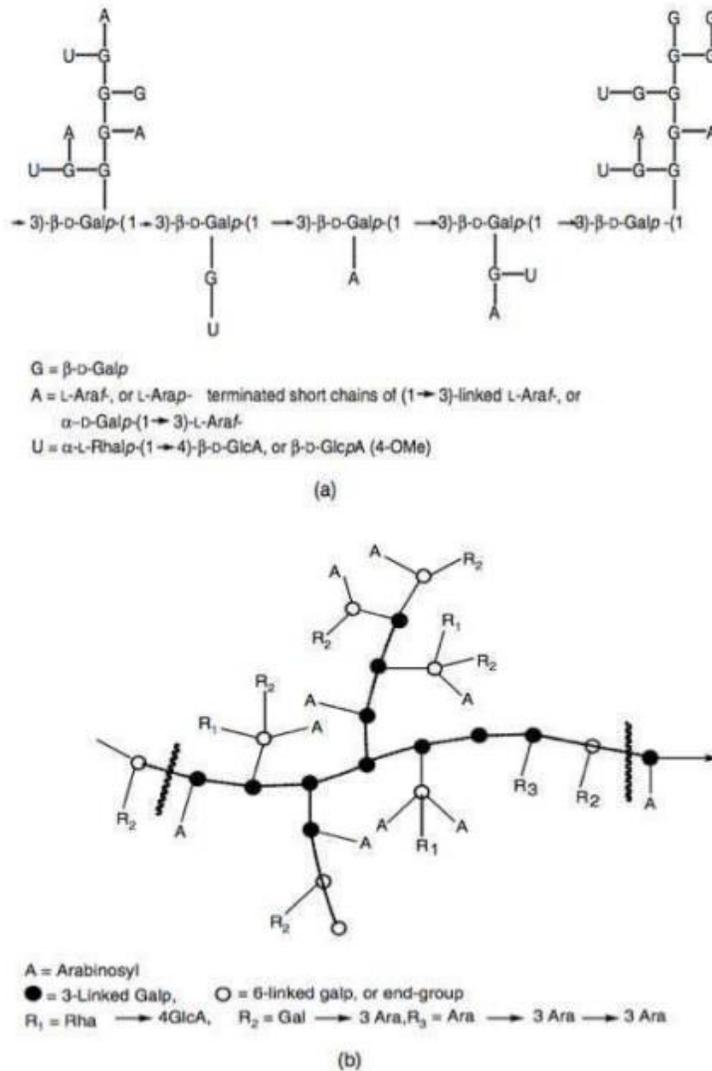


Figura 19. Estructura parcial propuesta para GA. [15]

A concentraciones de 40%, las soluciones de GA presentan un comportamiento Newtoniano, arriba del 40% presentan características pseudoplásticas, o sea, que se puede observar un decremento de la viscosidad con el aumento del esfuerzo cortante. Normalmente las soluciones de GA presentan un pH de 4.5 a 5.5, cuando el pH varía entre 5 a 7 la viscosidad de la goma incrementa con el incremento del pH y luego empieza a caer lentamente cuando el pH está entre 10 a 14 [32].

APLICACIONES DE LA GA

La GA debido a las propiedades mencionadas anteriormente, tiene infinidad de aplicaciones. En la mayoría de los productos de confitería, por ejemplo, la GA presenta dos funciones importantes; retardar y prevenir la cristalización de azúcar y emulsificar la grasa para mantenerla homogénea en todo el producto. Por otro lado, la GA se puede usar ampliamente en la industria panificadora por su propiedad de baja absorción de humedad. Además tiene propiedades adhesivas favorables e imparte suavidad cuando se utiliza como estabilizador de emulsiones. En los productos lácteos, se utiliza como estabilizador de productos congelados, como helados y nieves, inhibiendo la formación de cristales de hielo. Cabe mencionar, que este producto es muy compatible con la leche por lo cual también se utiliza como coloide protector en la preparación de alimentos procesados para bebés y cremas envasadas. La GA ha sido ampliamente utilizada como emulsificante para la fijación de sabores de productos bebibles. También cuenta con la habilidad de estabilizar espumas por lo cual es muy utilizada en la industria cervecera y refresquera.

Aunque la GA no se usa generalmente cuando se requieren propiedades de alta viscosidad, encuentra aplicación en alimentos dietéticos, en los cuales el volumen y la textura que imparte el azúcar son reemplazados eficientemente con ésta goma. También se ha utilizado para la preparación de vitaminas utilizadas como suplemento alimenticio, como recubrimiento de arroz y algunas frutas, en la manufactura de azúcar de remolacha, entre muchas otras aplicaciones [32].

ANEXO B. Polielectrolitos

Un polielectrolito (PE) se puede definir como un polímero que se disocia en especies cargadas cuando está en solución. Normalmente este término se utiliza en macro iones, es decir, macromoléculas que portan grupos iónicos unidos covalentemente a su estructura, los cuales a su vez deben de ser neutralizados o compensados por contraiones los cuales tienen cargas contrarias, esto para garantizar la electroneutralidad del sistema. Algunos ejemplos son los que se ven en la **Figura 20**, en donde para el poliestirensulfonato su contraión es el sodio y para el policloruro de alildimetil amonio el contraion es el ión cloro. [33]

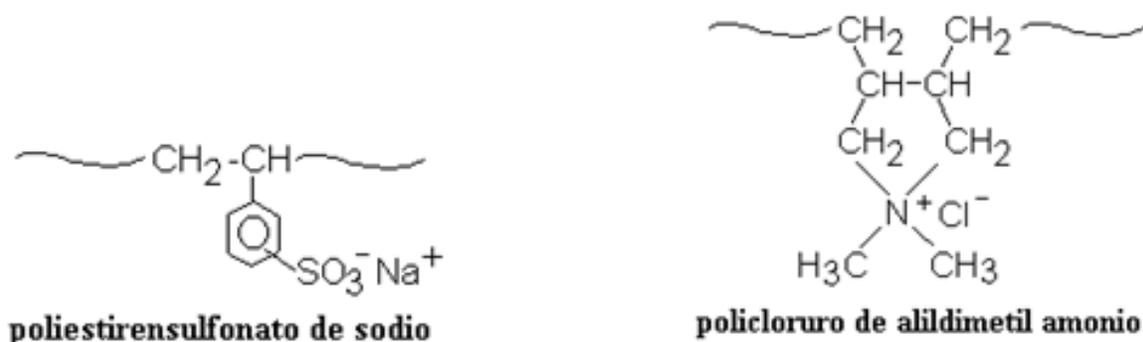


Figura 20. Ejemplos de polielectrolitos y sus contraiones. [33]

Los principales factores que determinan el comportamiento del polielectrolito es la naturaleza de la carga (catiónicos o aniónicos), el grado de disociación (fuertes y débiles) los cuales dependen del intervalo de pH en donde se disocian, la localización de sus sitios cargados (tipo integral y tipo colgante) que depende si el sitio se encuentra en la cadena principal o en cadenas laterales de la molécula, la densidad de carga (distancia promedio entre las cargas a lo largo de la cadena de polímero), la regularidad de distribución de los sitios iónicos y la naturaleza de sus contraiones sobre las propiedades del sistema como un todo (por lo cual es importante el contraion y no solo se considera una molécula acompañante). [33]

En principio, cualquier estructura química macromolecular puede ser transformada en PE por medio de la unión covalente de un número razonable de grupos iónicos en la cadena polimérica. Sin embargo, aunque

las cadenas de polímeros pueden ser de una gran variedad estructural, los grupos funcionales más susceptibles a ionizarse en medio acuoso que pueden introducirse en este tipo de cadenas son pocos, los principales se encuentran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Grupos aniónicos y catiónicos comunes en polielectrolitos. [33]

Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos	
Aniónicos	Catiónicos
- COO ⁻	- NH ₃ ⁺
- CSS ⁻	= NH ₂ ⁺
- O - SO ₃ ⁻	≡ NH ⁺
- SO ₃ ⁻	- NR ₃ ⁺
- O - PO ₃ ²⁻	

Entre los polielectrolitos más reconocidos se encuentran polisacáridos aniónicos y catiónicos y sus derivados, ácidos nucleicos, gelatina, ácido poliestirensulfónico, polietiléniminas, co-polímeros de ésteres catiónicos del ácido acrílico, entre otros. La mayoría de los PE se generan por reacciones de policondensación, polimerizaciones en cadenas o poliadiciones, sin embargo algunos son obtenidos de la naturaleza como la gelatina, proteínas y pectinas que pertenecen a los polisacáridos aniónicos. Otro grupo importante de PE se obtiene por la modificación química de polímeros naturales no iónicos, tales como la celulosa o el almidón. También se pueden encontrar los polifosfatos y polisilicatos que son solubles en agua y son del tipo inorgánico. [33]

ANEXO C. Cálculo y determinación de la relación teórica óptima de CMC y Ch.

Se realizaron titulaciones ácido-base en 20 mL de cada una de las dispersiones de Ch (1.00% p/p), CMC (0.25% p/p), ácido acético (1.00% p/p) y agua. Se tituló con 20 mL de HCl 0.1N la CMC y el agua y con 20 mL de NaOH 0.1N el Ch y el ácido acético. Se obtuvo un barrido desde los pH originales de cada dispersión hasta que se agotaron los 20 mL del ácido o de sosa respectivamente. En las **Figuras 21a** y **21b** se muestran las titulaciones de la CMC comparada con la del agua desionizada y la del Ch con la del ácido acético y el agua desionizada. Dichas gráficas se elaboraron de ésta manera para poder restar el efecto producido por el agua desionizada y el ácido acético agregado en la elaboración de cada dispersión.

A partir de las gráficas de titulación de la dispersión de CMC se obtuvo una relación de 4.6×10^{-3} mol HCl/g CMC y de la titulación de Ch se obtuvo la relación 2.18×10^{-3} mol NaOH/g Ch a un pH 3.5. Se realizó el mismo procedimiento a un pH de 4 obteniendo la relación de 3.28×10^{-3} mol HCl/g CMC y de 2.195×10^{-3} mol NaOH/g Ch. Los pH que se escogieron fueron debido al análisis de pH que se llevó a cabo en la formación de los complejos, el cual fluctuó entre 3.5 y 4 como se vio en la **Figura 8** que es el pH al cual se formaron los complejos insolubles entre CMC y Ch. Los cálculos realizados para la obtención de estos parámetros se encuentran expresados en la **Tabla 7**.

Debido a que los equivalentes tanto de HCl como de NaOH son 1 se tiene que la relación másica óptima de la mezcla CMC-Ch fue de 2.12 g Ch/g CMC para el pH 3.5 y de 1.5 g Ch/g CMC para el pH 4. Tomando el promedio de los dos cálculos y redondeando decimales se tiene un valor promedio entre ambos biopolímeros de 2 g Ch/g CMC. Lo que corresponde a una **relación teórica óptima de CMC-Ch [1:2] p/p y [2:1] v/v**.

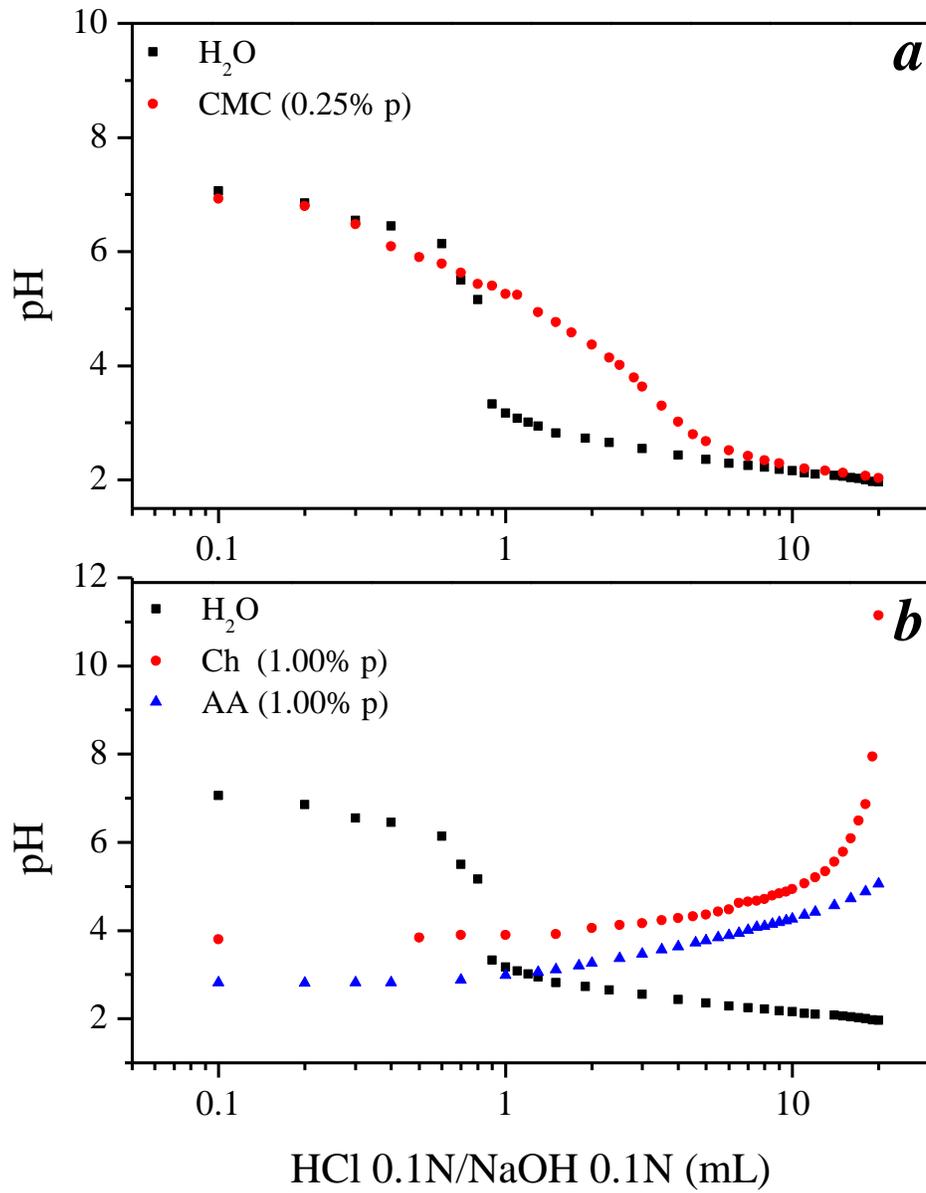


Figura 21 a, b. Titulación ácido-base de las dispersiones de CMC y Ch.

Tabla 7. Metodología para el análisis de la titulación ácido-base y obtención de la relación teórica óptima para la formación de complejos insolubles entre CMC y Ch.

	<i>pH 3.5</i>	<i>pH 4</i>
<i>carboximetilcelulosa (CMC)</i>		
<i>mL de HCl en sistema CMC (0.25% p)</i>	H ₂ O → 0.87 mL HCl CMC+H ₂ O → 3.17 mL HCl	H ₂ O → 0.84 mL HCl CMC+H ₂ O → 2.48 mL HCl
<i>Contribución del H₂O</i>	3.17 mL HCl - 0.87 mL HCl = 2.31 mL HCl	2.48 mL HCl - 0.84 mL HCl = 1.64 mL HCl
<i>Moles de HCl (0.1N HCl=0.1M HCl entre mL HCl)</i>	2.31 x 10 ⁻⁴	1.64 x 10 ⁻⁴
<i>Moles de HCl / gr de CMC (0.25% p/p)</i>	4.62 x 10 ⁻³	3.28 x 10 ⁻³
<i>quitosano (Ch)</i>		
<i>mL de HCl/NaOH en sistema Ch (1.00% p)</i>	H ₂ O → 0.87 mL HCl AA+H ₂ O → 3.48 mL NaOH Ch+AA+H ₂ O → 0 mL NaOH	H ₂ O → 0.84 mL HCl AA+H ₂ O → 7.21 mL NaOH Ch+AA+H ₂ O → 1.98 mL NaOH
<i>Contribución del AA y H₂O</i>	0 mL NaOH - 3.48 mL NaOH - (-0.87 mL HCl) = - 4.35 mL = 4.35 mL NaOH	1.98 mL NaOH - 7.21 mL NaOH - (-0.84 mL HCl) = 4.39 mL = 4.39 mL NaOH
<i>Moles de HCl (0.1N NaOH=0.1M NaOH entre mL de NaOH)</i>	4.35 x 10 ⁻⁴	4.39 x 10 ⁻⁴
<i>Moles de NaOH / gr de Ch (1.00% p/p)</i>	2.18 x 10 ⁻³	2.195 x 10 ⁻³
<i>RELACIÓN TEÓRICA ÓPTIMA ENTRE CMC-Ch</i>		
<i>gr de Ch / gr de CMC</i>	2.12	1.5

ANEXO D. Caracterización de las dispersiones de CMC, Ch y la solución de Pb por medio de pruebas de FT-IR

En las **Figuras 22a, b y c** se encuentran los espectrogramas de la CMC, el Ch y la solución stock que contiene al plomo II (4000 ppm) para la caracterización de los mismos y su comparación con los espectrogramas reportados en la literatura.

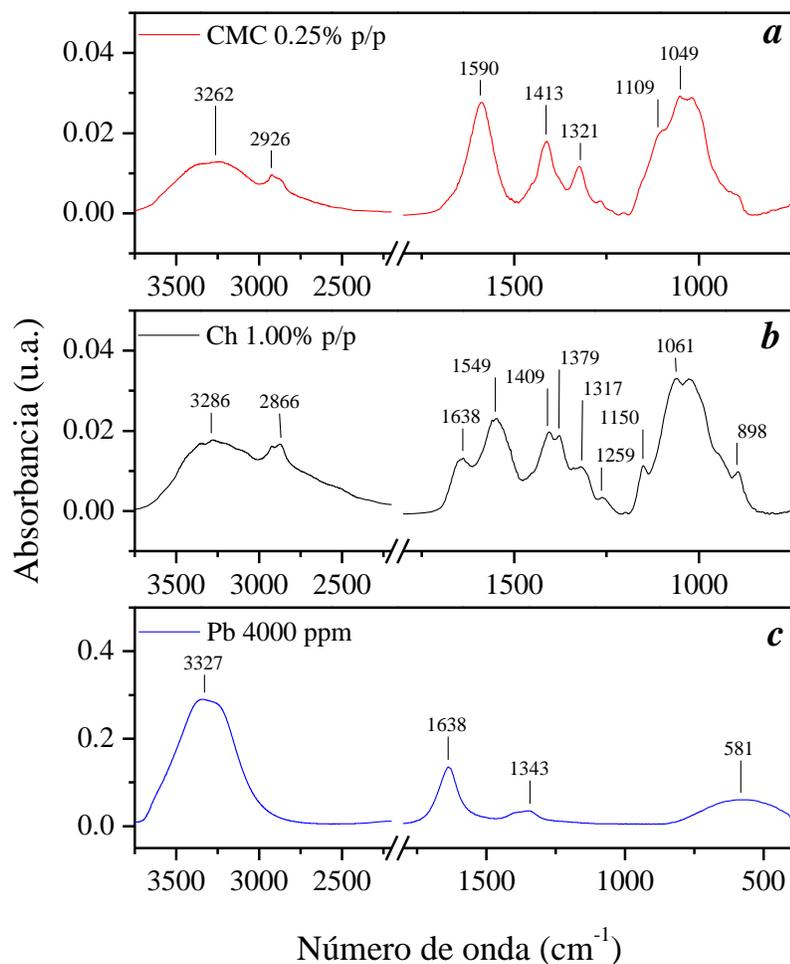


Figura 22 a, b y c. Espectrogramas FT-IR de CMC (0.25% p/p), Ch (1.00% p/p) y Plomo II (100 ppm).

En la **Tabla 8** se muestra el listado de los números de onda en donde se encontraron picos en el espectrograma de la CMC, así como los grupos funcionales que representan cada una de estas señales. De la misma forma se tiene la **Tabla 9**, en la cual se marcan los picos y grupos funcionales encontrados en el espectrograma del Ch.

Tabla 8. Grupos funcionales identificados en el espectrograma FT-IR de la dispersión de CMC. [27]

Espectro para CMC	
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3262 (3665-2995)	-OH
2926	-CH
1590	-COO
1413	-OH
1321	-CH y -COO ⁻
1109	-C-O-C y -C-O
1049	-C-O-C y estructura piranósica

Tabla 9. Grupos funcionales identificados en el espectrograma FT-IR de la dispersión de Ch. [27]

Espectro para Ch	
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3286 (3665-2995)	-OH
2866	-CH
1638	-NH ₂
1549	-NH (I) (II) y -COO (ácido acético)
1409	-OH
1379	-CH en R-NHCOCH ₃
1317	-CH y -COO ⁻
1259	-C-O
1150	-C-O-C y -C-OH (ácido acético)
1061	-C-O-C y estructura piranósica
898	-CH y -C-OH (ácido acético)

Existe gran similitud en ambos espectros debido a que ambas moléculas tienen estructura piranósica similar, sin embargo en el espectro del Ch se pueden ver grupos funcionales representativos del ácido acético [27] con el cual se preparó la dispersión. Por otra parte en el número de onda 1638 se ve representado el grupo amino de la molécula de Ch que no aparece en la molécula de CMC.

Los espectros obtenidos muestran similitud con los reportados en la literatura, por lo cual la caracterización de los biopolímeros utilizados fue reproducible a los encontrados en las fuentes bibliográficas. En el espectrograma de la muestra que contenía el plomo los picos visibles de menor tamaño en las longitudes 1638 y 1343 son los representativos de los enlaces característicos del ácido nítrico con el cual se estabiliza el pH de la solución.

Bibliografía

- [1] Rodríguez-Fernández, et al., «Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales,» 2006.
 - [2] Rivera-Vega, «Diseño de una planta para la producción de plomo metálico por medio de lixiviación selectiva con el ion citrato.,» 2015.
 - [3] Lenntech B.V., «Lenntech.,» Lenntech B.V. All rights reserved, 1998-2016. [En línea]. [Último acceso: 2016].
 - [4] Espinosa Andrew, et al., «Interrelationship between the zeta potential and viscoelastic properties in coacervates complex.,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 95, n° 1, pp. 161-166, 2013.
 - [5] B. Ho, «Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición,» 2002.
 - [6] Semarnat, «Compendio de estadísticas ambientales 2010,» Semarnat, Dirección General de Estadística e Información Ambiental, México, 2010.
 - [7] ATSDR, «Resumen de Salud Pública: Plomo,» 2007.
 - [8] Loiácono et al., «Eliminación de metales pesados de efluentes industriales por método electroquímico,» 2005.
 - [9] INECC, «Lo que usted debe saber sobre el plomo,» Semarnat, México, 2007.
 - [10] Anónimo OMS, «Organización mundial de la Salud. Centro de prensa.,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>. [Último acceso: 2016].
 - [11] A. Analiza Calidad ®, «Tratamiento de aguas residuales Industriales,» 2006.
 - [12] Hidalgo-Hidalgo, «Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos,» 2004.
 - [13] Reyes-Toriz et al., «Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa.,» 2006.
 - [14] Volesky-B., «Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.,» *Hydrometallurgy*, n° 59, pp. 203-216, 2001.
 - [15] Dror-Y., et al., «Structure of gum arabic in aqueous solution.,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, n° 22, pp. 3265-3271, 2006.
-
-

- [16] GROUP, DVA, «DVA GROUP 2013,» 2013. [En línea]. Available: http://www.dva.mx/Dva_A/carboximetilcelulosa-cmc/index.html. [Último acceso: 2016].
- [17] Corredig-S., et al., «Polysaccharide-protein interactions in dairy matrices, control and design of structures,» *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1833-1841, 2011.
- [18] Rodríguez-Patiño, et al., «Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces,» *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1925-1937, 2011.
- [19] González-Zamora, et al., «Efecto de la Goma Arábica y de la Carboximetilcelulosa en las propiedades fisicoquímicas del licuado de pomelo atomizado,» 2014.
- [20] Wu-Ng, et al., «Impacto de la adición de carboximetilcelulosa en la calidad de kiwi en polvo obtenido por liofilización y atomización,» 2013.
- [21] Valle-Guadarrama, et al., «Recubrimiento comestible basado en Goma Arábica y Carboximetilcelulosa para conservar frutas en atmósfera modificada,» *Revista Chapingo Serie Horticultura*, vol. 14, n° 3, pp. 235-241, 2008.
- [22] Aguilar-Méndez, et al., «Caracterización y aplicación de películas a base de gelatina-carboximetilcelulosa para preservación de frutos de guayaba,» *Superficies y Vacío*, vol. 25, n° 1, pp. 1-7, 2012.
- [23] Takuma-Kawasaki, «Complex film of chitosan and carboxymethyl cellulose nanofibers,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 139, pp. 95-99, 2016.
- [24] Dimas-Rivera, «Estudio de la interacción de metales pesados (Pb, Cd, Zn y Cr),» 2011.
- [25] Montero-Álvarez, et al., «Utilización de quitosana para la remoción de arsénico (As) del agua,» *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, vol. 23, pp. 136-139, 2010.
- [26] Alas-Casco, et al., «Estudio del grado de desacetilación del Quitosano,» 2007.
- [27] Manfred-Hesse et al., *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*, 2da edición ed., EDITORIAL SINTESIS, 2005.
-
-

- [28] Quiminet, «Quiminet,» Quiminet, 2006. [En línea]. Available:
<http://www.quiminet.com/articulos/la-carboximetilcelulosa-y-sus-aplicaciones-16100.htm>.
[Último acceso: 2016].
- [29] Anónimo , «OneWorld Investments Limited,» Trade OneWorld, [En línea]. Available:
http://www.tradeoneworld.com/site_flash/index.html. [Último acceso: abril 2016].
- [30] Lárez-Velásquez, «Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro,»
Avances en química, vol. 1, n° 2, pp. 15-21, 2006.
- [31] Aguirre-Calvo, et al., «Encapsulación de licopeno empleando polielectrolitos. Influencia del
secado y congelado sobre su estabilidad.,» 2013.
- [32] Gracia-O., «LA GOMA ARÁBIGA: Una maravilla natural que nos beneficia a todos,» México,
D.F., 1970.
- [33] Lárez-Velásquez, «Curso 6. Introducción a los polielectrolitos,» 2003.
- [34] Cañizares-Villanueva, «Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa,» *Revista
Latinoamericana de Microbiología*, vol. 42, pp. 131-143, 2000.