

RECUBRIMIENTO DE TELA DE ALGODÓN CON QUITOSANO Y SU UTILIZACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE Cu^{2+} EN SISTEMAS ACUOSOS

René Salgado-Delgado^{1*}, Zully Vargas-Galarza¹, Lilia A. Carteño-Popoca¹, Efraín Rubio-Rosas²

1) Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27 Zacatepec Morelos, C.P. 62780. Correo electrónico: renesalgado@hotmail.com

2) Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Centro Universitario de Vinculación. Prolongación de la 24 sur y Av. San Claudio, Cd. Universitaria. Col. San Manuel, C.P. 72570.

Recibido: Abril 2012; Aceptado: Agosto 2012

RESUMEN

En la actualidad, la contaminación es un tema de interés de relevancia mundial, es por ello que se han incrementado las investigaciones enfocadas a la descontaminación suelos, pero sobre todo a los efluentes de agua contaminados con metales pesados. En la presente investigación se realizó el recubrimiento de tela de algodón con quitosano para su uso en la eliminación de cobre en soluciones acuosas. Todas las mediciones para la cuantificación del cobre se realizaron utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis. Las soluciones de quitosano, con que se obtuvieron los mejores resultados fueron al 1% con la tela sin tratamiento de oxidación previo, con una eliminación de 73,4% de cobre contenido en la solución y con la de 1% con oxidación previa de la tela con una eliminación del 68,34% de cobre. Del mismo, se caracterizó este recubrimiento a través de técnicas de espectrofotometría de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica, observando un recubrimiento notable de quitosano.

Palabras clave: Quitosano, metales pesados, contaminación.

ABSTRACT

Currently, pollution is a subject of interest of global significance that is why we have been increased the research aimed on soil decontamination, but especially the effluent water contaminated with heavy metals. In the present investigation was made of cotton fabric coated with chitosan for use in the removal of copper in aqueous solutions. All measurements for the quantification of copper were carried out using a UV-Vis spectrophotometer. Chitosan solutions with which we obtained the best results were at 1% with the web without prior oxidation treatment, with a 73.4% removal of copper content in the solution and the oxidation of 1% of the fabric after an elimination of 68.34% Cu. The same, this coating was characterized by spectrophotometry techniques *Fourier* transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, observing a significant coating of chitosan.

Key words: Chitosan, heavy metals, pollution.

1. INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros naturales son atractivos debido a su capacidad de reducir los iones de metales de transición de concentración a partes por mil millones de concentraciones. La quitina y el quitosano son de interés comercial debido a su alto contenido de nitrógeno y esto los hace agentes aglutinantes útiles. Los grupos amino libres en las moléculas de quitosano pueden ser fácilmente protonadas a NH^{3+} , en soluciones ácidas por los que se puede enlazar con sustancias con carga negativa; mientras que en soluciones alcalinas, el quitosano adquiere una carga negativa debido a la disociación de los grupos de CH_2OH o de la adsorción de OH^- de la solución por lo que se puede utilizar para eliminar las sustancias con carga positiva. A la molécula de quitosano puede unirse los iones metálicos como el Cu^{2+} , entre otros, presentes en soluciones acuosas diluidas debido a la función quelante entre los átomos de N [1]. En la Figura 1 se muestra la molécula de quitosano.

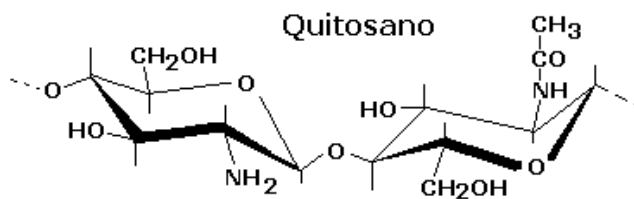


Figura 1. Unidad repetitiva del quitosano [1].

A pesar de que el cobre es un oligoelemento necesario para la vida, niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser dañinos para la salud. La inhalación de niveles altos de cobre puede producir irritación de las vías respiratorias. La ingestión de niveles altos de cobre puede producir náuseas, vómitos y diarrea. Un exceso de cobre en la sangre puede dañar el hígado y los riñones, e incluso causar la muerte. El agua con concentraciones de cobre superiores a 1 mg/L puede ensuciar la ropa al lavarla y presentar un sabor metálico desagradable [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Tela de algodón comercial con un diámetro de 3,8 cm, agua destilada (reactivos *Karal* CAS: 7732-18-5), anhídrido acético (reactivos *Karal* CAS:108-24-7), ácido clorhídrico (reactivos *Karal* CAS: 7647-01-0), hidróxido de sodio (reactivos *Karal* CAS:1310-73-2, periodato de sodio (NaIO_4), sulfato de cobre (CuSO_4), quitosano, y tripolifosfato de sodio (TPP), marca *Sigma Aldrich*.

2.2. Equipo. Se utilizaron los siguientes equipos: infrarrojo *MIDAC* modelo PRS, microscopio óptico *Intel Play QX3*, estufa de secado, marca *SHEL LAB*, modelo N° VA1, espectrofotómetro UV-Visible (*Spectronic 20D*), estufa marca *Thermolyne*, parrilla con agitador magnético, modelo *Nuova*, marca *Thermolyne*, y microscopio electrónico de barrido *JEOL*, JSM-5600LV.

2.3. Metodología

2.3.1. Recubrimiento con quitosano al 1% de la tela con oxidación previa. Se cortaron los círculos de tela de algodón comercial con un área de $11,34 \text{ cm}^2$, posteriormente se oxidaron en una solución de periodato de sodio (NaIO_4) al 4% durante dos horas, a 60°C . La solución de quitosano al 1% se preparó pesando 1 g de quitosano y disolviéndose en 100 mL de ácido acético al 1% (v/v) a una temperatura de 60°C durante 5 horas con agitación [3]. Posteriormente se agregaron 5 g de polietilenglicol (PEG) y se agitó durante una hora a temperatura ambiente. Se vertieron 10 mL de la solución anterior en capsulas *Petri* y se colocó la tela algodón oxidada durante un minuto, se volteo el círculo para recubrirlo por los dos lados y se dejó un minuto más. Una vez recubierta la tela con la solución de quitosano se puso a vaporización durante dos horas con agua destilada [4, 5].

La tela recubierta con quitosano se sumergió en una solución de NaOH al 5% (m/v) durante 12 horas. Posteriormente se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro.

Se realizó una reacción de entrecruzamiento durante 2 horas con una solución de tripolifosfato de sodio (TPP) al 10% (m/v) y un pH de 4, ajustado con ácido clorhídrico, HCl, finalmente la tela cubierta con quitosano se lavó con agua destilada hasta neutralizar.

2.3.2. Recubrimiento con quitosano al 2% de la tela con oxidación previa. En este caso se siguió la metodología anterior, solo varió la preparación de la solución de quitosano al 2%, donde se pesaron 2 g de quitosano disueltos en 100 mL de ácido acético al 2% (v/v) con agitación, a una temperatura de 60°C, durante cinco horas.

2.3.3. Recubrimiento con quitosano al 1 y 2% de la tela sin oxidación previa.

En esta etapa se procedió a realizar las metodologías anteriores omitiendo la primera etapa de oxidación. En la Tabla 1, se muestran las especificaciones de las telas en este trabajo, así como también su nomenclatura.

Tabla 1. Nomenclatura y especificaciones de las telas tratadas.

<i>Quitosano al 1%</i>		<i>Quitosano al 2%</i>	
Con oxidación	Sin oxidación	Con oxidación	Sin oxidación
M1	M4	M3	M2

2.3.4. Pruebas de funcionalidad de la tela. Inicialmente se determinó la longitud de onda de absorción en un espectrofotómetro UV-Vis (*Spectronic 20D*). Se preparó una solución 0,5 M de CuSO_4 , haciendo un barrido desde la longitud de onda de 450 hasta 560 nm. La longitud de onda obtenida del máximo fue de 540 nm (véase la Figura 2).

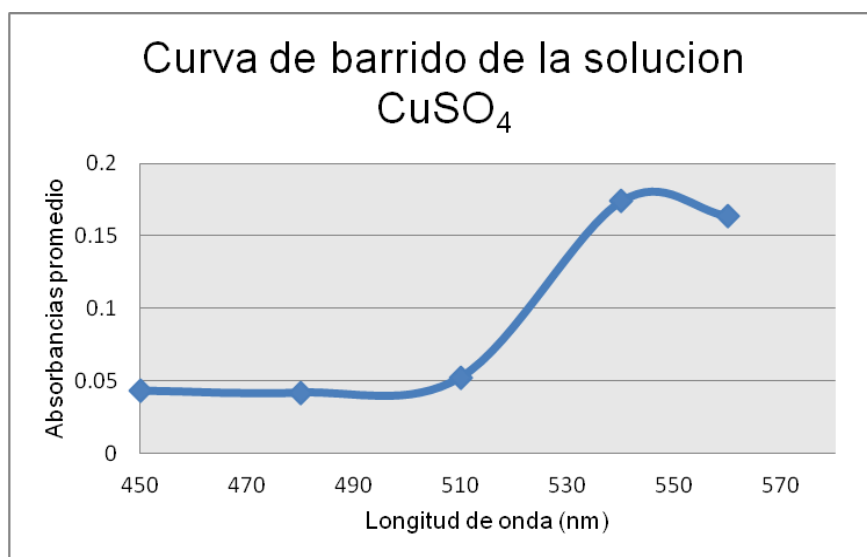


Figura 2. Espectro de UV-Vis del ión cobre.

Para construir la curva de calibrado (Figura 3), se colocaron diferentes cantidades de agua y de una disolución de CuSO_4 0,5 M, para obtener molaridades diferentes CuSO_4 , con un desplazamiento de 0,005. Posteriormente se leyó la absorbancia de cada disolución a 540 nm [7, 8].

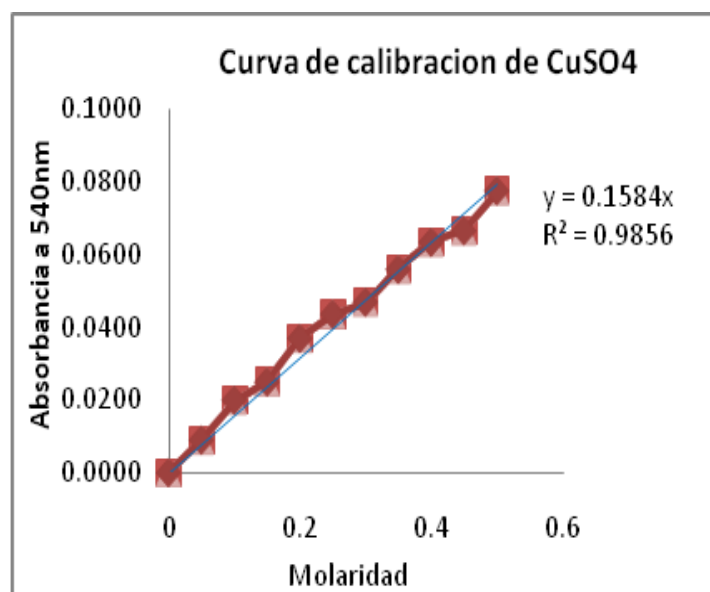


Figura 3. Curva de calibración para el CuSO_4 en donde se muestra la ecuación obtenida.

Para realizar las pruebas de absorción, se prepararon 250 mL de una solución 0,5 M de CuSO_4 , se colocaron 20 mL de la solución en cuatro vasos de precipitado con agitación, se colocaron las muestras de tela con tratamientos diferentes en cada uno de los vasos de precipitado (el experimento se realizó por triplicado), se cubrieron con papel aluminio y se agitaron durante 24 horas. Posteriormente se retiró cada trozo de tela de los vasos de precipitado para medir la absorbancia de cada una de las soluciones en el espectrofotómetro a 540 nm.

2.3.5. Caracterización por FTIR, SEM y microscopía óptica. La caracterización de la tela recubierta con quitosano, se llevó a cabo por medio de FTIR Modelo PRS, marca MIDAC, con 16 barridos y región media. La telas se observaron a través de un microscopio óptico *Intel Play QX3* y de un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Jeol* Modelo JSM-5600LV. En esta última, se recubrió la muestra con una capa delgada de oro con ayuda de un *Desk V* marca *Denton Vacuum* durante un minuto, porque las membranas no son conductoras y es necesario para obtener mejores imágenes y con mayor rapidez. Se tomaron las imágenes a 100, 500 y 1.000 aumentos [9].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se muestra la absorbancia de las soluciones puestas en contacto con cada una de las diferentes muestras de telas recubiertas con quitosano con y sin tratamiento de oxidación

previos. Las cuatro metodologías fueron adecuadas ya que se observó un porcentaje de adsorción alto en los cuatro casos.

Tabla 2. Resultados de absorción de cada membrana, pH, los promedios de absorbancia.

Muestra	Absorbancia a 540 nm	pH	Concentración adsorbida M	% de absorción
M1	0,025	3,39	0,3417	68,34
M2	0,028	3,36	0,3227	64,34
M3	0,027	3,36	0,3291	65,82
M4	0,021	3,40	0,367	73,4

En los experimentos realizados se elige como mejor metodología las muestras M4, ya que poseen mayor capacidad de absorber iones de cobre que las M1, M2 y M3 y utiliza una cantidad menor de quitosano sin tratamiento previo de oxidación.

Los espectros de FTIR de cada muestra se presentan en las Figuras 4 y 5; en ellos se pueden observar las señales características de la celulosa y el quitosano.

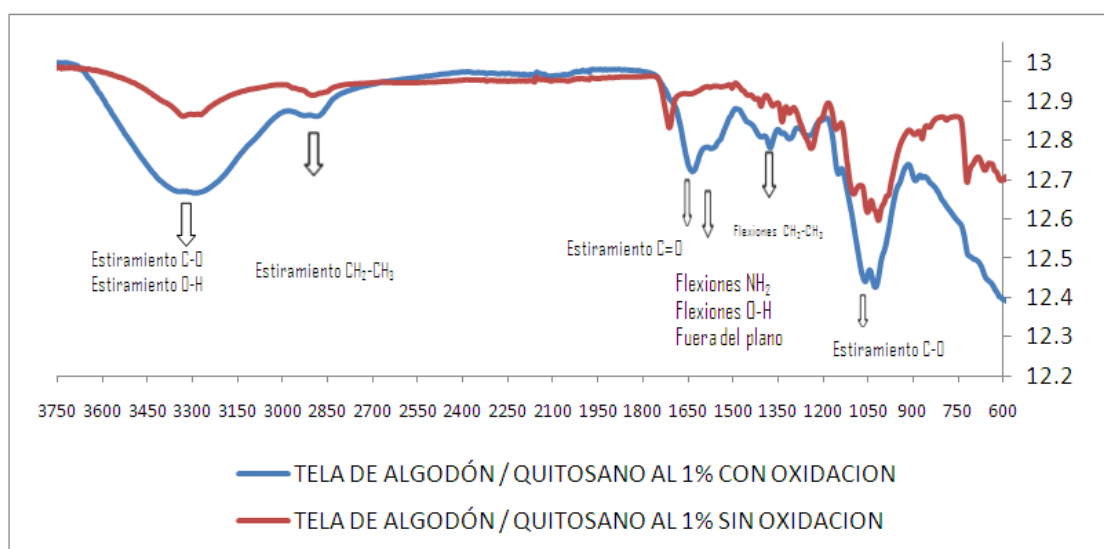


Figura 4. Espectro FTIR de las muestras M1 (-) y M4 (-).

En las Figuras 4 y 5 se puede observar una posible unión existente entre el quitosano y la celulosa, dicha unión se debe observar en la región de los 1.640 a los 1.690 cm^{-1} que es la región en donde se encuentran las iminas, pero esta señal quedaría oculta por el agua absorbida por las telas. Para poder corroborar si se continuaba con la presencia del quitosano sobre la tela se procedió a realizar lavados con agua destilada y agitación. Una vez hecho esto, se obtuvieron imágenes ópticas para verificar la superficie de esta.

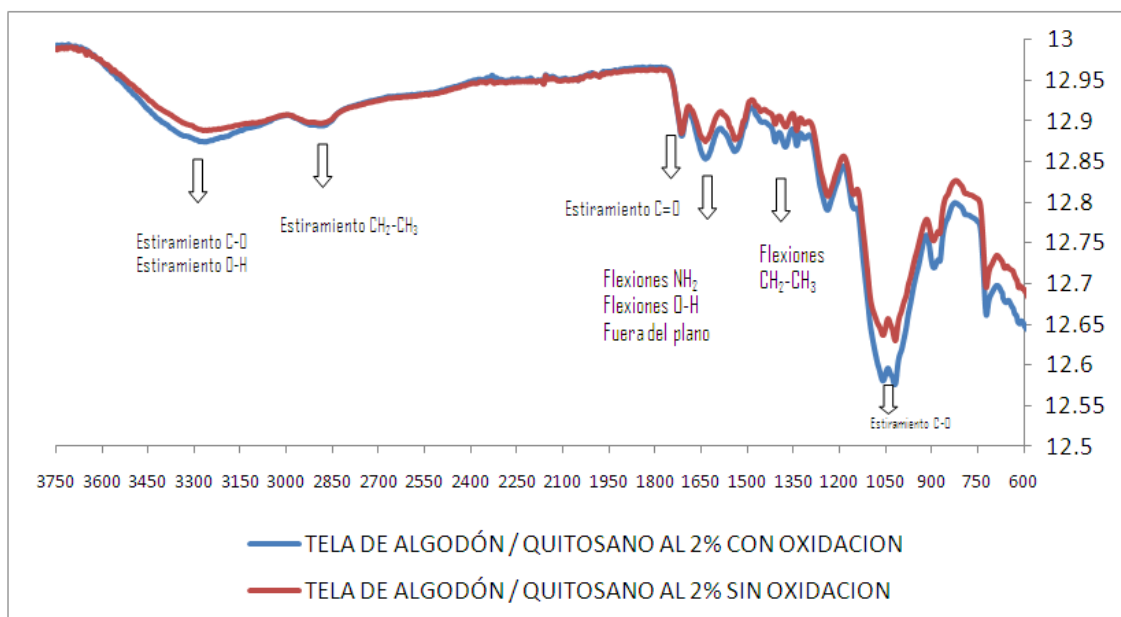


Figura 5. Espectro de FTIR de las muestras M2 (—) y M3 (—).

En la Figura 6, se puede observar que la tela de algodón sometida a una oxidación previa contiene más quitosano adherido. En comparación con las muestras con quitosano al 1% se observó mayor cantidad de quitosano adherido en las de 2% de quitosano (b y c) esto se observa claramente con los cambios de coloración debido al quitosano sobre la tela.



Figura 6. Imágenes de la tela a) sin tratamiento, b) con quitosano al 2% con oxidación, y c) con quitosano al 2% sin oxidación.

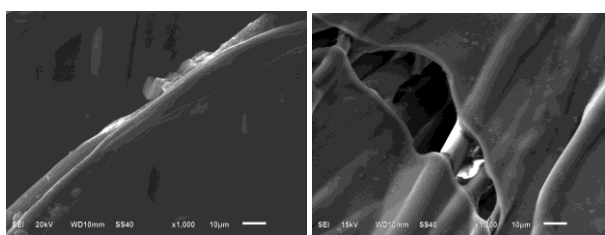


Figura 7. Tela de algodón con recubrimiento de quitosano al 1% con oxidación.

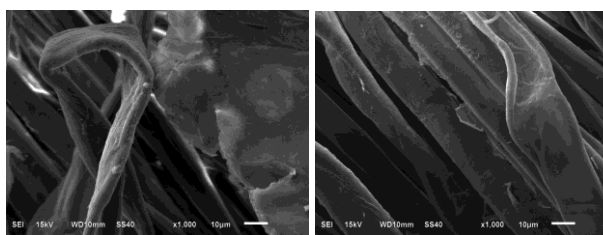


Figura 8. Tela de algodón con recubrimiento de quitosano al 1% sin oxidación.

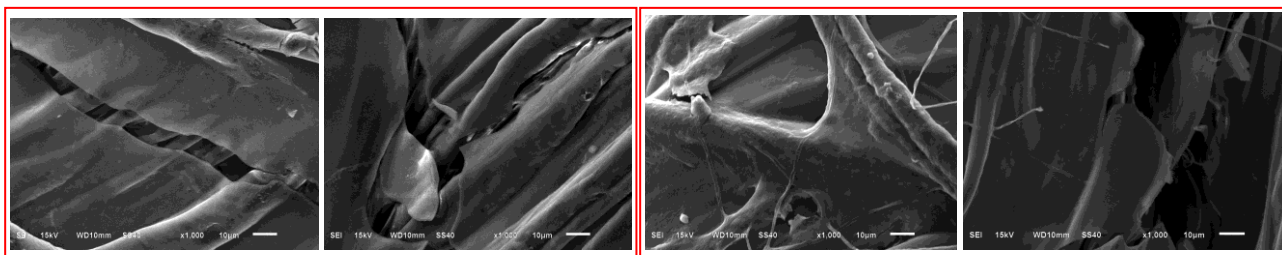


Figura 9. Tela de algodón con recubrimiento de quitosano al 2% con oxidación.

Figura 10. Tela de algodón con recubrimiento de quitosano al 2% sin oxidación.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, observándose claramente un recubrimiento a lo largo de la tela (fibras de celulosa). Las Figuras 6 a 9 confirman la presencia de quitosano sobre la superficie de la tela de algodón. Los cambios morfológicos en la superficie muestran la presencia de la capa del quitosano sobre las fibras de algodón.

CONCLUSIONES

Los análisis realizados a las telas de algodón, muestran que el tratamiento de oxidación de la tela no beneficia a la unión de la tela con el quitosano de manera que resultara en la formación de algún tipo de enlace químico que pudiera verificarse por espectroscopia FTIR, como se esperaba. Sin embargo, si existe una evidencia que es confirmada con la misma técnica (FTIR) y las microscopias (ópticas y SEM) de la presencia de quitosano sobre la tela, lo cual puede demostrar que la unión entre éstos puede ser física o de interacción química secundaria (enlaces de hidrógeno o interacciones químicas débiles). Por otro lado, queda demostrado que el quitosano adherido sobre la tela en cualquier tratamiento absorbe cantidades importantes de cobre en solución acuosa con más del 60% de Cu^{2+} eliminado de la disolución en una absorción estática.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lares Velásquez C “*Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos*”, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias. Departamento de Química, Grupo de Polímeros. Mérida (Venezuela), 2003.
- [2] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 “*Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*”.
- [3] Chunxiu L, Renbi B, Li N “*Sodium Tripolyphosphate (TPP) Crosslinked Chitosan Membranes and Application in Humic Acid Removal*”, Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore, 2004
- [4] “*Funcionalización de materiales poliméricos: Síntesis, caracterización y estudios de aplicación*”, Agencia Nacional (FONCYT) Nro. 06-09706, CONICET 03066, Res 1296/03, y Secyt de la UNC 62/03
- [5] Muzzarelli RAA, Tubertini O, *Microchem. Acta*, **5**, 892 (1970)
- [6] Koshijima T, et al., *Cellulose Chem. Technol.*, **7**, 197 (1973)
- [7] Masri MS, Reutger FW, Friedman M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 675 (1974)
- [8] Roberts GAF “*Chitin Chemistry*”. 1992, London: The Macmillan Press Ltd.
- [9] Ogawa K et al. “*X-ray diffraction study of chitosan-metal complexes, in Chitin, Chitosan and Related Enzymes*”, Zikakis JP (Editor). Academic Press, Orlando, FL., 1984