

Desarrollo y caracterización microestructural de membranas híbridas polímero – queratina para la remoción de Cromo (VI)

V. Saucedo-Rivalcoba^{#1,3}, A. L. Martínez-Hernández^{*2}, C. Velasco Santos², V. M. Castaño-Meneses³ y G. Martínez-Barrera¹

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esq. Paseo Tollocan s/n, AP A-20, CP 50120, Toluca, Estado de México

²Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n Esq. Gral. Mariano Escobedo, Col. Centro Histórico, CP 76000, México.

³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 1-1010, Santiago de Querétaro, Querétaro 76000, México

[#]*vsaucedoriv@yahoo.com*, ^{*}*analaura@fata.unam.mx*

INTRODUCCION

La síntesis de nuevos materiales utilizando queratina ha permitido la generación de investigación basada en las propiedades estructurales y fisicoquímicas de este interesante biopolímero, el cual se utiliza primordialmente en la síntesis de materiales compuestos [1]. La queratina es considerada en México y en gran parte del mundo como un residuo, sin embargo ésta posee una nanoestructura autoensamblada y jerárquica de tipo fibrilar, cuya cadena peptídica contiene diferentes aminoácidos capaces de actuar como grupos funcionales, características que pueden aprovecharse para desarrollar materiales autoensamblados biodegradables que sean capaces de remover contaminantes de difícil eliminación por métodos convencionales en el tratamiento de residuos líquidos y/o gases [2]. Estos aminoácidos son susceptibles de ser modificados a través de reacciones de funcionalización de proteínas; para incrementar la afinidad natural que poseen por ciertos metales y compuestos orgánicos. En las membranas poliméricas de filtración, materiales híbridos (sintético-natural) desarrolladas en esta investigación, se aprovecha las características antes mencionadas para sintetizar materiales de alta área superficial y funcionalidad química capaces de fungir como sitios activos para la interacción con diferentes compuestos [3-5] y así sintetizar nuevos materiales para su aplicación en la disminución de los índices de contaminación. El trabajo presenta además la caracterización de las membranas sintetizadas donde la Microscopía Electrónica de Barrido es de gran utilidad para el estudio de porosidad de las membranas; lo cual impacta directamente en su capacidad de filtración. Otras técnicas de calorimetría y espectroscopia son empleadas para la explicación del proceso de remoción.

OBJETIVO

Desarrollar nuevos materiales biopoliméricos en base a queratina obtenida de pluma de ave; para su caracterización microestructural y fisicoquímica en función de su aplicación para eliminar Cromo (VI), estudiando los perfiles de remoción con la membrana nanoestructurada.

2. METODOLOGIA

Las biofibras fueron obtenidas de plumas de ave sometidas a procesos de lavado, secado y separación mecánica [6], de éstas biofibras se extrajo la queratina disolviéndola de acuerdo al procedimiento descrito por Santiago-Valtierra (2005), siendo ésta la solución de sal de queratina [7]. Las membranas híbridas de poliuretano-queratina se

sintetizaron a partir de los componentes base; polioxipropilenglicol y diisocianato de tolueno en una relación de 11:6 con respecto al polioliol, y adicionando concentraciones del 11 al 21% de sal de queratina.

Las membranas se caracterizaron para estudiar su morfología estructural en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL SM 6060LV, a 20kV en alto vacío; recubriéndose las muestras con una capa de oro. La espectroscopia FTIR, se llevo a cabo en un equipo IRPrestige-21 (32 barridos, de 400 a 4000 cm^{-1}) y la caracterización calorimétrica TGA, se realizó en un equipo TA Q600-0054-SDT, en una atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; en un rango de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$. Los perfiles de remoción se realizaron en una celda de filtración MILLIPORE UF Stired Cell 47MM a un TRH de 0.1 hrs., alimentando el sistema con un agua residual sintética a 20 mg/L de Cromo (VI), midiendo la concentración de acuerdo a la NMX-AA-044-SCFI-2001 [8-14].

RESULTADOS

Caracterización. La microscopia electrónica de barrido muestra que el poliuretano presenta una superficie lisa, con poros de tamaño homogéneo y una geometría anisotrópica. Por el contrario, se observa que el tamaño de los poros y canales internos de las membranas con sal de queratina se encuentran en un rango de filtración convencional; macromoléculas (Figura 1). Lo anterior se debe a las características encontradas durante el proceso de polimerización del poliuretano, ya que en la primera etapa se forma un compuesto inestable de ácido carbámico (RNCO_2H_2); que se descompone exotermicamente en amina funcionalizada y dióxido de carbono, además de compuestos de urea. El CO_2 hace que se forme la espuma, y por ende los poros. La producción del ácido carbámico, esta directamente relacionada con la cantidad de H_2O que reacciona con un grupo isocianato durante la síntesis, y un desequilibrio en la tasa de reacción del poliuretano puede ocasionar que la espuma colapse, se formen imperfecciones, los poros se abran prematuramente o no se abran [15]. A mayor concentración de sal de queratina, los poros se van abriendo de forma homogénea y estable.

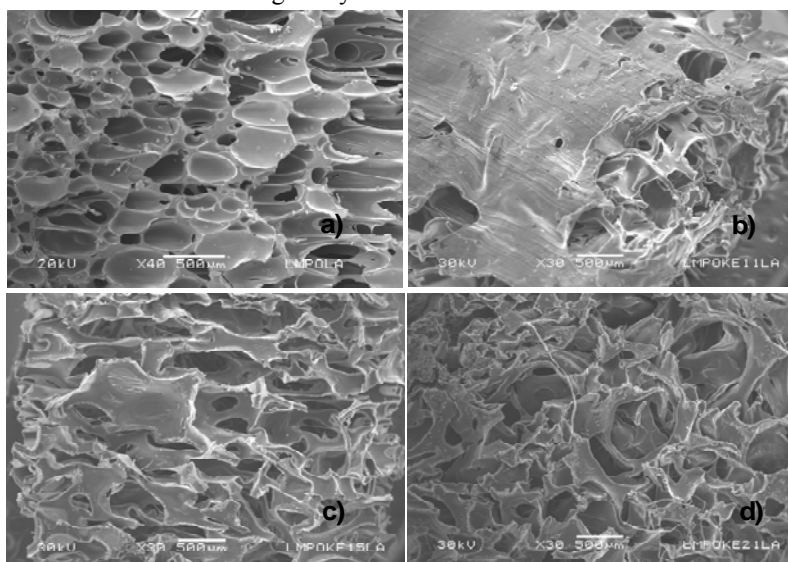


Figura 1. Comparación de membranas poliuretano-sal de queratina: a) poliuretano virgen; amplificación 40X, b) sal de queratina al 11%; amplificación 30X, c) sal de queratina al 15%; amplificación 30X; amplificación 30X, d) sal de queratina al 21%; amplificación 30X; amplificación 30X.

La espectroscopia FTIR de las membranas, muestra un espectro con un corrimiento de la banda de 1715 a 1640 cm^{-1} correspondiente a una absorción del grupo $\nu(\text{C}=\text{O})$ del carbonilo de la urea que se forma al reaccionar el grupo isociano más H_2O [15] y la sal de urea de queratina. Por otro lado, el análisis TGA, advierte una menor estabilidad térmica con respecto al poliuretano virgen (223 °C) y las membranas con sal de queratina (164 °C), debido a la presencia de la proteína.

Perfil de remoción de Cromo (VI). El sistema de filtración se operó 270 minutos en condiciones estables, mostrando una máxima remoción del 42% a los 120 minutos de operación, posterior a esto; se presenta una etapa de ciclos de desorción-sorción del cromo (VI). De lo anterior, se deduce que la membrana presenta una zona de saturación y las remociones ulteriores son menores a la máxima encontrada antes de entrar a la zona de saturación.

CONCLUSIONES

Las membranas sintetizadas con poliuretano-sal de queratina presentan una miscibilidad homogénea entre la proteína y la matriz del polímero la cual se puede observar en las imágenes de microscopía, sin embargo la presencia de la solución de sal de queratina (medio acuoso) ocasiona que el tamaño de los poros y canales de filtración se encuentren por encima de la microfiltración ($>0.1 \mu\text{m}$). Una remoción del 42% de cromo (VI) es alcanzada trabajando con una solución a pH neutro, siendo mayor a aquella encontrada por Wang (2006) del 20%.

- [1] Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C., de Icaza M., V.M. Castaño., *e-polymer*, 016 (2003) (b).
- [2] Martínez Hernández A. L, Tesis Doctoral, UAQ - CFATA UNAM, Julio 2003.
- [3] Li X., Ciu Y., Feng Y., Xie Z. and Gu J., *Water Research*, 39 (2005) 1972.
- [4] Noworyta A., Trusek-Hołownia A., Mielczarski S., and Kubasiewicz-Ponitka M., *Desalination*, 198 (2006) 191.
- [5] Mahamuni N.N. and Pandit A.B., *Ultrasonic Sonochemistry*, 13 (2006) 165.
- [6] Schimdt W.F., Codling E.E., Thomas C.G., Line M.J., Stuczynski T., Gassner G. *Nonwovens Conference*, 105 (1997).
- [7] Santiago-Valtierra A.L. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 2005.
- [8] Aksu, Z., Gönen, F. and Demarcan, Z., *Process biochemistry*, 38 (2002) 175-186.
- [9] Zhang, G., Ji, S., Gao, X. and Liu, Z., *Journal of Membrane Science*, 309 (2008) 28-35.
- [10] Wang, K. Y. and Chung, T-S., *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 307-315.
- [11] Asatekin, A., Menniti, A., Kang, S., Elimelech, M., Morgenroth, E. and Mayes, A.M., *Journal of Membranes Science*, 285 (2006) 81-89.
- [12] Pugazhenthii, G. and Kumar, A., *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 51(2005) 2001-2010.
- [13] Muthukrishnan, M. and Guha, B.K., *Desalination*, 219 (2008) 171-178.
- [14] NMX-AA-044-SCFI-2001. Análisis de aguas- Determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-Método de prueba.
- [15] Aneja, A. PhD Tesis., Department of Chemical Engineering., Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.

DATOS GENERALES DEL PROYECTO

Tema: I.4 Polímeros

Presentación: Cartel

Datos de los autores:

Nombre	Grado académico	Institución	Dirección	Teléfono	Correo electrónico	Actividad actual
Verónica Saucedo Rivalcoba	Estudiante de doctorado	UAEM CFATA	*Paseo Colon esq. Paseo Tolloca s/n, AP A-20, CP 50120, Toluca, Estado de México *Universidad Nacional Autónoma de México, AP 1-1010, Santiago de Querétaro, Querétaro 76000, México. .	014421926123	vsaucedoriv@hotmail.com	Estudiante
Ana Laura Martínez Hernández	Doctor	ITQ	Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n Esq. Gral. Mariano Escobedo, Col. Centro Histórico, CP 76000, México.	014422381145	analaura@fata.unam.mx	Profesor Investigador SNI 1
Carlos Velasco Santos	Doctor	ITQ	Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n Esq. Gral. Mariano Escobedo, Col. Centro Histórico, CP 76000, México.	014422381145	carlosv@fata.unam.mx	Profesor Investigador SNI 1
Gonzalo Martínez Barrera	Doctor	UAEM	Paseo Colon esq. Paseo Tolloca s/n, AP A-20, CP 50120, Toluca, Estado de México.	017222175109	gonzomartinez02@yahoo.com.mx	Investigador SNI
Víctor M. Castaño Meneses	Doctor	CFATA	Universidad Nacional Autónoma de México, AP 1-1010, Santiago de Querétaro, Querétaro 76000, México.	014422381151	castano@fata.unam.mx	Investigador SNI 3. Director de CFATA