



**I JORNADA DE INVESTIGACIÓN EN
CIENCIAS EXPERIMENTALES Y DE
LA SALUD**

UNIVERSIDAD DE NAVARRA

PAMPLONA, 30 DE MAYO DE 2008

Física y Química 8

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUITOSANO-METALES PESADOS Y SU INMOVILIZACIÓN EN MATRICES CEMENTICIAS.

Lasheras-Zubiate M.*, Fernández J.M., Navarro-Blasco I.

e-mail:mlashera@alumni.unav.es

La quitina es un biopolímero natural segundo en abundancia tras la celulosa. El quitosano es su principal derivado y se obtiene mediante desacetilación. La presencia de los grupos amino en la cadena polimérica hace del quitosano un material versátil y con múltiples aplicaciones prácticas entre las que destaca su eficacia como retenedor y fijador de metales pesados.

Se ha determinado el grado de desacetilación de tres quitosanos comerciales de distinto peso molecular a través de distintas metodologías (potenciometría, espectrofotometría UV, espectrofotometría UV de primera derivada, resonancia magnética nuclear y espectrometría de infrarrojos)

Por otro lado, se ha realizado un estudio voltamperométrico de la complejación de diversos metales pesados (Cd, Pb y Zn) por parte de quitosanos de distinto peso molecular y a distintas concentraciones.

Los resultados muestran que el método de determinación del grado de desacetilación tiene una influencia determinante en el valor obtenido, de modo que es imprescindible especificarlo al proporcionar un resultado.

Asimismo, se concluye que el quitosano compleja efectivamente cadmio, plomo y zinc, mostrando la máxima capacidad de retención para el zinc, seguido del plomo y en menor medida en cadmio. Se observa que la capacidad complejante aumenta a medida que disminuye la concentración de quitosano y aumenta su peso molecular.

Estudio de la interacción quitosano-metales pesados y su inmovilización en matrices cementicias

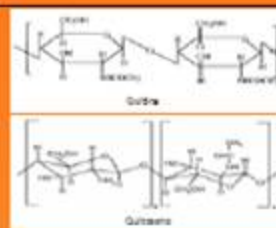


Lasheras-Zubieta M.*, Fernández J.M., Navarro-Blasco I.
Departamento de Química y Edafología, Universidad de Navarra, Irunlarrea s/n, 31080, Pamplona (Navarra)
*mlashera@alumni.unav.es

INTRODUCCIÓN

La quitina es un biopolímero natural segundo en abundancia tras la celulosa. Se trata de un polisacárido estructural que forma parte del exoesqueleto de insectos y crustáceos, las cutículas de artrópodos, la pared celular y extracelular de hongos, levaduras y algas y diversos microorganismos.

El quitosano es el principal derivado de la quitina y se obtiene mediante desacetilación. Se trata de un copolímero formado por distintas proporciones de $\beta(1-4)$ -acetamido-2-desoxi-D-glucosa (acetilglucosamina) y $\beta(1-4)$ -amino-2-desoxi-D-glucosa (glucosamina). Las propiedades del quitosano dependen principalmente del grado de desacetilación (proporción de glucosamina respecto al total de monómeros) y del peso molecular. Este polímero presenta solubilidad en disoluciones ácidas débiles, buena resistencia en medios alcalinos, cierta flexibilidad y alta tolerancia al calentamiento debido a los enlaces de hidrógeno intramoleculares que se forman entre los grupos hidroxilo y amino. La presencia de los grupos amino en la cadena polimérica hace del quitosano un material muy versátil y con múltiples aplicaciones prácticas. Una de las principales es su eficacia como retenedor y fijador de metales pesados.



Estructura

En estado sólido, el quitosano es un polímero semicristalino. La forma más común en la que se encuentra se identifica como forma tendón. En ella, cada cadena de quitosano forma una estructura en forma de zigzag estabilizada por un puente de hidrógeno entre los oxígenos 3 y 5. Las distintas cadenas de quitosano están colocadas de forma antiparalela en forma de capas unidas por enlaces de hidrógeno entre el nitrógeno 2 y el oxígeno 6 de la siguiente cadena. Las moléculas de agua se colocan entre las distintas hojas de quitosano estabilizando así la estructura. Los puentes de hidrógeno formados proporcionan rigidez a las moléculas. En disolución, esta rigidez disminuye al aumentar el grado de desacetilación ya que los átomos de nitrógeno protonados son incapaces de formar puentes de hidrógeno.

Solubilidad



OBJETIVOS

- Determinación del grado de desacetilación de tres quitosanos comerciales de distinto peso molecular a través de distintas metodologías.
- Estudio voltamperométrico de la complejación de diversos metales pesados (Cd, Pb y Zn) por parte de los quitosanos comerciales. Evaluación de la influencia de la concentración en dicha complejación.

MÉTODOS

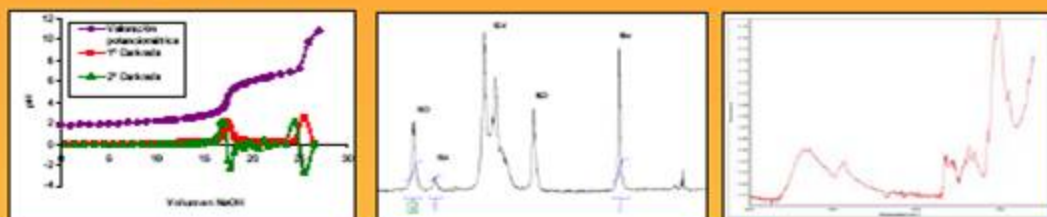
Se analizaron tres quitosanos comerciales (Sigma-Aldrich).

La determinación del grado de desacetilación se llevó a cabo mediante potenciometría (Orion microP 2002), espectrofotometría UV con estándares duales y de primera derivada (Hp Diode Array Spectrophotometer), RMN y espectrometría infrarroja (Nicolet FTIR Avatar 360).

El estudio voltamperométrico se realizó mediante voltamperometría de redisolución anódica con barrido de pulso diferencial (DPASV) sobre gota de mercurio colgante (HMDE) (Metrohm VA 746 Trace Analyzer).

RESULTADOS

Determinación del grado de desacetilación



Figuras 1, 2 y 3. Valoración potenciométrica, espectro de RMN y espectro infrarrojo.

Los resultados obtenidos para la potenciometría no ofrecen datos precisos pero permiten discriminar entre grados de desacetilación distintos. Las espectrofotometrías UV tanto con estándares duales como de primera derivada se muestran incapaces de diferenciar grados de desacetilación en rangos elevados. Para las técnicas de RMN e IR se deben ajustar los parámetros para obtener medidas fiables.

Voltamperometría

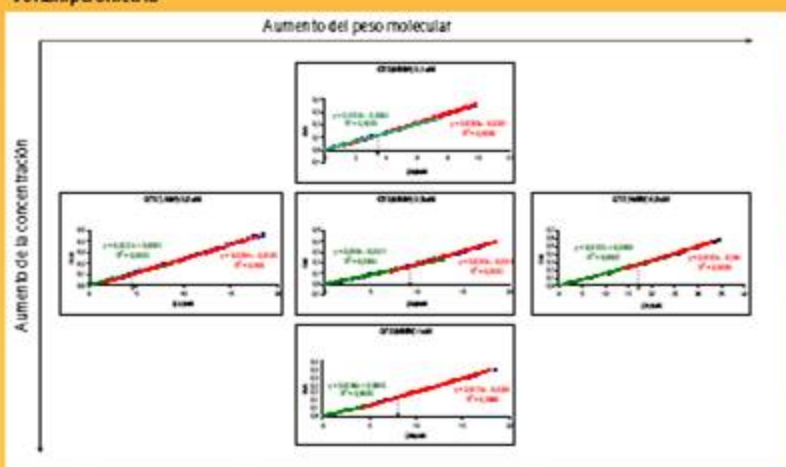


Figura 4. Curvas voltamperométricas del plomo con quitosanos de distinto peso molecular y a diferentes concentraciones.

Tablas 1 y 2: Moles de metal complejado en función del peso molecular* y de la concentración respectivamente.

	LMW	MMW	HMW		0,1 μ M	0,5 μ M	1,0 μ M
Pb	6	12	16	Pb	24	12	6
Zn	10	20	40	Zn	40	20	9
Cd	6	8	10	Cd	-	8	6

*Datos obtenidos con concentraciones 0,5 μ M de quitosano

Se observa que cuanto más diluido está el quitosano se compleja una mayor cantidad de metal. Esto podría deberse a que las capas entre quitosanos están más separadas, lo que evita impedimentos estéricos y permite que el catión se aloje con más facilidad. Esta influencia no es apreciable en el caso del cadmio.

Asimismo, un mayor peso molecular significa un aumento de la longitud de las cadenas y por tanto un número más elevado de grupos funcionales disponibles para interactuar con el metal.

CONCLUSIONES

El método de determinación del grado de desacetilación tiene una influencia determinante en el valor obtenido, de modo que es imprescindible especificarlo al proporcionar un resultado. En el intervalo de trabajo, el método que mejor discrimina entre distintos grados de desacetilación es la potenciometría.

En cuanto al comportamiento del quitosano en presencia de metales pesados, se concluye que el quitosano compleja efectivamente cadmio, plomo y zinc, mostrando la máxima capacidad de retención para el zinc, seguido del plomo y en menor medida el cadmio. Asimismo, experiencias previas apuntan a que también compleja cobre.

Se observa que la capacidad complejante aumenta a medida que disminuye la concentración de quitosano y aumenta su peso molecular.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación "Nuevos composites cemento-quitosano: Caracterización de propiedades reológicas, físico-mecánicas y retención de metales pesados" financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2007-65478) y el Plan de Investigación de la Universidad de Navarra (PIUNA).