

ADSORCIÓN DE TRIAZINAS POR QUITOSANA OBTENIDA DE RESIDUOS DE CAMARÓN EMPLEANDO UNA MEZCLA DE CLORURO DE CALCIO/METANOL/AGUA COMO DISOLVENTE

TRIAZINES ADSORPTION BY CHITOSAN OBTAINED FROM
SHRIMP WASTE BY A CALCIUM CHLORIDE/METHANOL/WATER
MIXTURE AS A SOLVENT

Aranys Borja-Urzola^{1*}, Marisela Bernal-González¹,
Rolando García-Gómez¹, Ronny Flores-Ortega²
& María Durán-Domínguez-de-Bazúa¹

Recibido: 14 de marzo 2020 / Aceptado: 26 de junio 2020

Publicado en línea: 2 de julio 2020

DOI: 10.26807/ia.v8i2.138

Palabras claves: Disolvente MAC-141©, quitosana, residuos de camarón,
triazinas

Keywords: Chitosan, MAC-141© solvent, shrimp waste, triazines

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, México D.F., México (*correspondencia: araborurz@hotmail.com marisela_bernal2000@yahoo.com.mx; rolandoga2000_a@yahoo.com; mcduran@unam.mx)

² Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Química Ambiental y Sostenible. Quito, Ecuador (raflores@uce.edu.ec)

RESUMEN

En este estudio se evaluó la capacidad de adsorción de la quitosana obtenida de residuos de camarón previamente caracterizada frente a herbicidas de la familia de las triazinas. La extracción de quitina y la obtención de quitosana se realizó empleando: un disolvente patentado por la Universidad Nacional Autónoma de México, el disolvente MAC-141© (este disolvente es una mezcla estequiométrica de 1 mol de metanol, 4 moles de agua y 1 mol de cloruro de calcio), ultrasonido y temperatura. La caracterización del compuesto final se realizó por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y resonancia magnética nuclear. El uso del disolvente MAC-141©, permitió obtener quitosana con un porcentaje de desacetilación en un rango del 40-44 %, mientras que la caracterización química mostró que se obtuvo un sólido estable a temperaturas inferiores a los 280 °C, con poros en la superficie. La quitosana adsorbió las triazinas disueltas en agua a un pH de 3,6 y concentraciones cercanas a 1 mg/L.

ABSTRACT

The adsorption capacity of chitosan obtained from shrimp residues against herbicides of the triazine family was evaluated. The extraction of chitin and its transformation into chitosan was carried out using: the solvent MAC-141© patented by Universidad Nacional Autónoma de México (which consists of 1 mole of methanol, 4 moles of water, and 1 mole of calcium chloride) ultrasound and temperature. The characterization of the final compound was carried out by applying elemental analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and nuclear magnetic resonance. The chitosan obtained had a percentage of deacetylation in a range of 40-44 %, while the chemical characterization showed that it was possible to obtain a stable compound at temperatures lower than 280 °C and with pores on the surface. Chitosan was able to adsorb triazines dissolved in water and the process was favored at a pH of 3.6 and concentrations close to 1 mg/L.

INTRODUCCIÓN

La quitosana es un polímero natural que se obtiene por desacetilación de la quitina (Barbosa et al., 2011). La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa (Leceta et al., 2013). Las características químicas sobresalientes que posee la quitosana son: gran área superficial, biocompatibilidad, biodegradabilidad, facilidad de regeneración superficial, hidrofobicidad, capacidad de adsorción, etc. (Cao et al., 2015; Peng et al., 2016) hacen que sea un adsorbente alternativo para retener diversos contaminantes como plaguicidas, metales pesados e hidrocarburos (Naing et al., 2016). La interacción de los compuestos y los centros de sorción de la quitosana ocurren por la presencia de los grupos amino ($-NH_2$) e hidroxilo ($-OH$) en su estructura química. Actualmente, la principal fuente de quitina procesada a nivel industrial son residuos de las industrias de procesamiento de alimentos marinos, principalmente caparzones de crustáceos, como camarones, cangrejos y kril (Mojarrad et al., 2007). La extracción de la quitosana a partir de residuos de crustáceos es una prác-

tica que se ha realizado desde hace mucho tiempo. Sin embargo, estas metodologías utilizan tratamientos ácidos y alcalinos en condiciones extremas de temperatura con la finalidad de obtener quitosana con un grado de desacetilación mayor al 60 % (Naing et al., 2016; Peng et al., 2016). La obtención de quitina se realiza generalmente aplicando dos métodos de extracción: el método químico y el método biológico. El método químico para la extracción de quitina implica el uso de ácidos y NaOH. Para el proceso de desacetilación el NaOH se utiliza en concentraciones de 50-80 %, altas temperaturas (90-120 °C) y tiempos de reacción relativamente largos (10-15 horas) (Sagheer et al., 2009; Yen et al., 2009). Cuando la quitina se somete al proceso de desacetilación con NaOH concentrado, el grupo acetamida se convierte en un grupo amino lo cual da lugar a la quitosana.

La extracción con ácidos y bases fuertes tiene implicaciones negativas (Dhillon et al., 2012; Kaur & Dhillon, 2015), como la alteración de las propiedades fisicoquímicas de la qui-

tina/quitosana, contaminación de aguas y alto costo en el proceso de purificación de la mezcla quitina/quitosana. Por lo tanto, métodos de extracción verde son empleados debido a su naturaleza respetuosa con el ambiente. Dentro de este grupo se encuentran los procesos de extracción enzimáticos (Lopes et al., 2017; Younes et al., 2014) y procesos donde el uso de ácidos y álcalis son remplazados por solventes menos drásticos (Flores et al., 2007; Tolesa et al., 2019). En este sentido, Barrera-Rodríguez et al. (2011) y Flores-Ortega et al. (2006, 2007), obtuvieron películas y esponjas de quitina a partir de residuos de camarón usando un disolvente compuesto por metanol, agua y cloruro de calcio para sustituir el uso de HCl y NaOH en los procesos de desmineralización y desproteínización. La metodología propuesta

por Flores-Ortega et al. (2007), permitió obtener quitina evitando el uso de HCl y NaOH. Aunque la mezcla de cloruro de calcio, metanol y agua se ha empleado para obtener quitina, no hay reportes que muestren su aplicación para obtener quitosana. Por lo anterior expuesto, la presente investigación reporta un método diferente de obtención de quitosana utilizando el disolvente propuesto por Flores-Ortega et al., (2007), bajo tratamiento con ultrasonido y temperatura. Asimismo, se evalúa la capacidad de la quitosana para adsorber desetilatrazina, atrazina, simazina y terbutilazina; herbicidas de la familia de las triazinas que son considerados contaminantes ambientales por su persistencia en aguas superficiales y subterráneas (Chen et al., 2014; Zhao et al., 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la harina de residuos de camarón

Los residuos de camarón fueron adquiridos en la Zona de Pescados y Mariscos en el Mercado “Nueva Viga” en la Central de Abastos de la

Ciudad de México (CDMX), México. Los residuos de camarón se lavaron con agua para eliminar la materia orgánica presente. Los residuos (cáscaras y cabezas) se licuaron con agua en una proporción 1:2 (agua: residuos). La mezcla se filtró y se secó a

60 °C por 18 horas. Una vez secos, se molieron en un molino para granos de café (Black & Decker, México) y se tamizaron en una malla de 149 µm.

Preparación del disolvente MAC-141©

La preparación del disolvente MAC-141© se realizó siguiendo las indicaciones de Flores-Ortega (2004, 2008).

Paso 1: Mezcla de reactivos

En un balón de destilación de 500 mL se agregaron 99 mL de CH₃OH, 180 mL de agua destilada y 277,5 g de CaCl₂.

Paso 2: Sistema de reflujo

La mezcla de los reactivos se colocó en un sistema de reflujo a temperatura moderada, menor a 60 °C, evitando la evaporación del metanol.

Extracción de quitina y obtención de quitosana y caracterización química de productos

En la Tabla 1, se muestran las condiciones de ultrasonido y temperatura en las que se realizó el proceso de extracción para obtener quitosana

con un porcentaje de desacetilación mayor al 20 %. A los cuatro productos obtenidos en los experimentos de la Tabla 1, se les realizaron pruebas de solubilidad con ácidos concentrados y diluidos (HCl(c), HCl 2 %, H₂SO₄ (c), H₂SO₄ 2 %, HCOOH (c), HCOOH 2 %, CH₃COOH (c), CH₃COOH 2 %), análisis elemental (AE) y análisis infrarrojo (IR).

Tabla 1. Condiciones de reacción para el proceso de extracción de quitina y la obtención de quitosana

Producto	Tiempo de ultrasonido (min) /temperatura(°C)	Temperatura (°C) y /tiempo de secado (h)
QnExt1a	10/60	100/18
QnExt2a	30/60	100/18
QnExt1b	10/60	150/22
QnExt2b	30/60	150/22

QnExt (quitosana extraída o experimental)

Solamente a la muestra “QnExt1b” se le realizó resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TGA, en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés) y análisis de fisorción con Nitrógeno (método BET) ya que fue el compuesto que presentó el mayor porcentaje de desacetilación.

Capacidad adsorbente del material obtenido

La capacidad de adsorción de la quitosana extraída fue evaluada aplicando cuatro plaguicidas de las familias de las triazinas: desetilatrazina (DEA), atrazina (ATZ), simazina (SIM) y terbutilazina (TAZ). Se evaluaron los efectos del pH y la concentración inicial sobre el proceso de adsorción. Se prepararon mezclas acuosas de DEA, SIM, ATZ y TAZ a 1 mg/L y a valores de pH de 3,6, 7 y 10, así como a 1, 5 y 10 mg/L a un pH de 3,6. Las soluciones se colocaron en un agitador orbital a 300 rpm a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). Se tomó 1 mL de muestra a diferentes tiempos (15, 30, 40, 60, 80 y 90 min) y se llevaron a sequedad completa utilizando un evaporador rotatorio al vacío. Para su análisis mediante cromatografía de gases, se reconstituyeron con acetonitrilo.

Para cuantificar la capacidad de adsorción del *adsorbente* con respecto al compuesto adsorbido (conocido coloquialmente como *adsorbato* por el anglicismo) se cuantificó la diferencia de concentración del componente adsorbido en la solución, antes

de entrar en contacto con el sólido y después de que se alcanzó el equilibrio (Naing et al., 2016). Este procedimiento se llevó a cabo a una temperatura constante o con intervalos de variaciones considerados despreciables. Esta distribución se expresa como la cantidad de soluto por unidad de masa del adsorbente (q), siendo función de la concentración del soluto (q_e) o del tiempo (q_t), a una temperatura fija (Sakkayawong et al., 2005). En la Ecuación 1 se expresa la forma de determinar q_e :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{W} \quad (1)$$

donde:

- q_e :** cantidad de componente adsorbido adherido al adsorbente en el equilibrio (mg/g)
- C_o :** concentración inicial de soluto en la solución (mg/L)
- C_e :** concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)
- V :** volumen de la solución de adsorbato (L)
- W :** masa de adsorbente adicionada (g)

El porcentaje de adsorción se determina por medio de la Ecuación 2:

$$\%ads = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (2)$$

donde:

C_o: concentración inicial de soluto en la solución (mg/L)

C_e: concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)

RESULTADOS

Caracterización química

Los resultados de la prueba de solubilidad con diferentes ácidos concentrados y diluidos se muestran en la Tabla 2.

Se realizó la prueba de solubilidad a la quitosana comercial Sigma-Aldrich, *QnCom*, con un porcentaje de desacetilación cercano al 70 % para establecer un patrón de comparación con las muestras obtenidas.

En términos generales, las muestras presentaron un comportamiento diferente a la referencia. Sin embargo, la *QnExt 1b* fue la que se solubilizó en la mayoría de los disolventes ácidos evaluados (Tabla 2).

Para determinar el % DD a partir de datos del análisis elemental (carbono y nitrógeno) se utilizó la Ecuación 3 (Dos Santos et al., 2009; Kumari et al., 2015).

$$\%DD = \frac{6,861 - C/N}{6,861 - 5,14} \quad (3)$$

Tabla 2. Resultados de las pruebas de solubilidad

No.	Disolvente	QnCom	QnExt 1a	QnExt 2a	Qn Ext 1b	QnExt 2b
1	HCl(c)	S	P.S	P.S	S	P.S
2	HCl 2 %	P.S	P.S	I	P.S	P.S
3	H ₂ SO ₄ (c)	I	S	S	S	S
4	H ₂ SO ₄ 2 %	I	P.S	I	S	I
5	HCOOH (c)	S	I	I	P.S	I
6	HCOOH 2 %	S	S	I	S	I
7	CH ₃ COOH (c)	I	I	I	I	I
8	CH ₃ COOH 2 %	I	I	I	I	I

Donde: QnCom=Quitosana comercial Sigma-Aldrich; QnExt: Quitosana experimental; S: soluble; I: insoluble; P.S: parcialmente soluble

La determinación del % DD utilizando el IR se hizo utilizando la Ecuación 4 (Baxter et al., 1992; Domszy & Roberts, 1985).

$$\%DD = 100 - \left[\frac{A_{1655}}{A_{3450}} * \frac{100}{1,33} \right] \quad (4)$$

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras se observan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental para 2,5 mg de cada muestra

Muestra	% C	% N	% H	C/N	% DD
QnCom	41,262	7,324	7,738	5,63	71,57
QnExt 1a	17,659	2,756	5,487	6,40	26,65
QnExt 2a	13,098	2,109	5,647	6,21	37,74
QnExt 1b	22,193	3,621	3,940	6,12	42,99
QnExt 2b	18,326	2,922	3,090	6,27	34,24

Donde: QnCom=Quitosana comercial Sigma-Aldrich; QnExt:Quitosana experimental

En la Tabla 4, se muestran los resultados de % DD obtenidos después de

analizar los espectros infrarrojos (Figura 1).

Tabla 4. Porcentajes de desacetilación encontrados por medio de espectroscopia infrarroja y análisis elemental

Muestra	%DD(IR)	Tiempo de ultrasonido (min) /temperatura(°C)	Temperatura (°C) y /tiempo de secado (h)
QnCom	71,08	-	-
QnExt 1a	28,08	10/60	100/18
QnExt 2a	31,64	30/60	100/18
QnExt 1b	42,85	10/60	150/22
QnExt 2b	36,01	30/60	150/22

El % DD calculado fue diferente para cada una de las muestras, lo que in-

dica que las condiciones del método de extracción influyen en el porcen-

taje de desacetilación de la quitosana. La muestra *QnExt 1b* fue la que presentó un % DD mayor (42,99 % por análisis elemental y 42,85 % por análisis infrarrojo) y la Figura 2 mues-

tra su espectro de RMN. Se observa que las señales obtenidas para los protones no son intensas. Esto se debe a que la solubilidad del compuesto fue parcial en D₂O a pH=2.

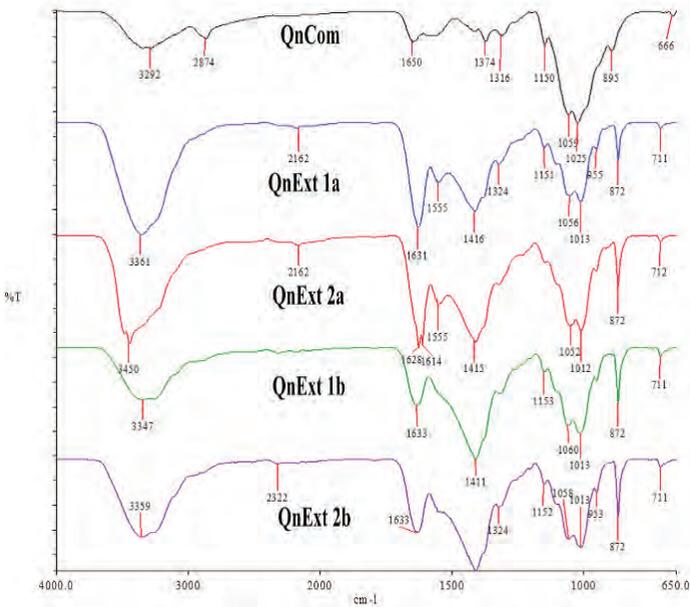


Figura 1. Espectros infrarrojos de la quitosana Sigma Aldrich y de las quitosanas obtenidas

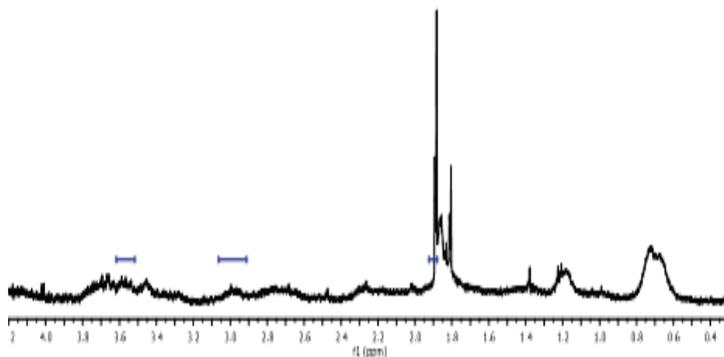


Figura 2. H+ RMN de la muestra Qn Ext 1b

Fue posible determinar el porcentaje de desacetilación aplicando la Ecuación 5 si se integra en la región de las señales características (Hirai et al., 1991).

$$\%DA = \frac{(Acetilo/3)}{\frac{H2_{quitosana} + H2-H2}{6}} \quad (5)$$

Se observa la señal de los protones del grupo acetil a un desplazamiento químico de 2,0 ppm, la señal del H₂

(quitosana) a 3,1 ppm y en la mitad del espectro (3,5–4,0 ppm) las señales de los protones H₃–H₆ (quitosana) y H₂–H₆ (quitina). El porcentaje de desacetilación obtenido aplicando la Ecuación 5 fue de 47 %.

La Figura 3 muestra el termograma realizado en un intervalo de temperaturas de 50–400 °C. Se observa dos etapas de descomposición a 280 °C y 323 °C.

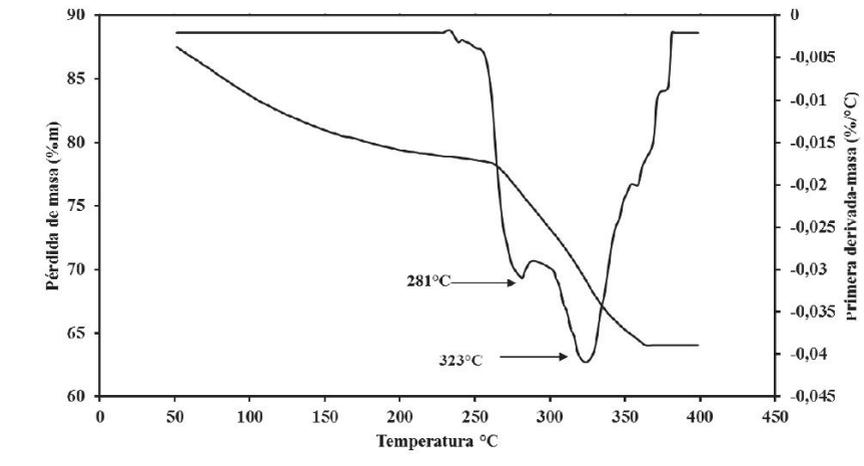


Figura 3. Análisis termogravimétrico de la quitosana QnExt 1b

En la Figura 4 se observan las micrográficas obtenidas para la Qn Ext 1b. Se aprecia en ellas que la superficie

del sólido obtenido no es homogénea y posee material particulado de diferentes tamaños.

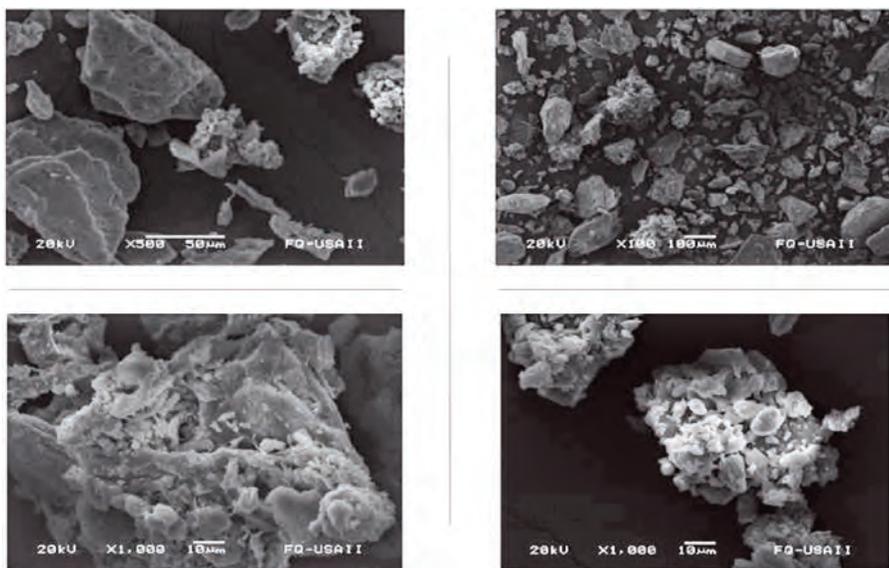


Figura 4. Morfología de la muestra Qn Ext 1b (Microscopías electrónicas)

Las partículas grandes tienen una superficie lisa mientras que las pequeñas forman aglomeraciones de partículas con un tamaño menor a 10 μm . Las partículas pequeñas presentan poros, similar a lo reportado por otros autores (Marei et al., 2016; Yen et al., 2009).

El análisis de fisorción con N_2 arrojó que la Qn Ext 1b presentó un área superficial de 2,285 m^2/g , un volumen de poro de 0,003 cm^3/g y un radio de 18,328 \AA . Relacionando estos resultados con la clasificación

de poros de la IUPAC, la Qn Ext 1b presenta micro poros en su superficie (menores a 20 \AA).

Capacidad de adsorción

En la Figura 5 se observan las gráficas de q_e (mg/g) con respecto al tiempo para cada uno de los plaguicidas evaluados a diferentes valores de pH. Se observa que, a medida que aumenta el tiempo de contacto, también aumenta la capacidad de adsorción. Se puede apreciar que la capacidad de adsorción de la quitosana fue mayor

a pH 3,6, con excepción de la atrazina, que presentó la mayor capaci-

dad de adsorción a pH 10.

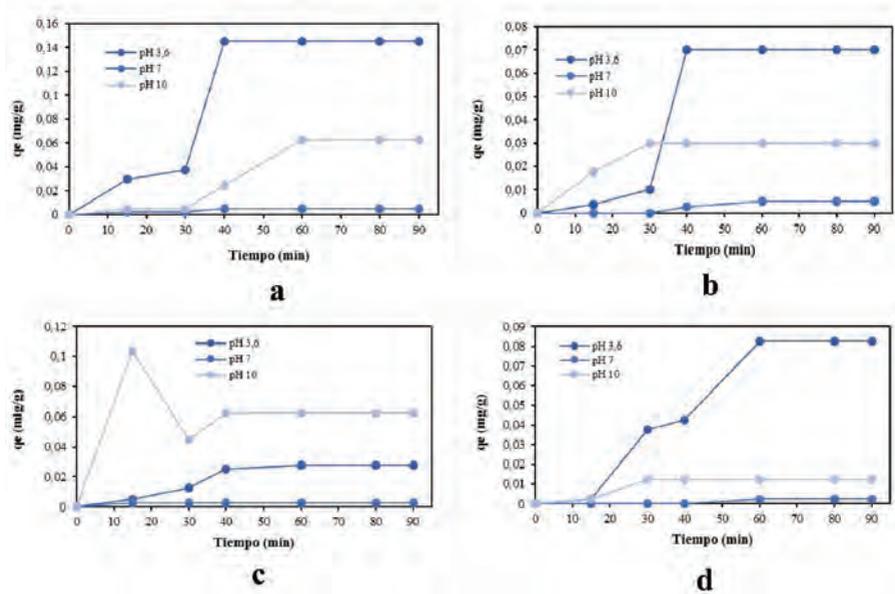


Figura 5. Variación de la adsorción de la a) DEA; b) SIM; c) ATZ y d) TAZ con el tiempo a diferentes valores de pH y concentración inicial de 1 mg/L

En la Figura 6 se muestra el efecto de la concentración inicial de la muestra a un pH de 3,6, permitiendo determinar la q_e (mg/g).

Se observa que, en términos generales, a medida que aumenta la concentración inicial (mg/L), la capacidad de adsorción también se incrementa para cada uno de los compuestos estudiados.

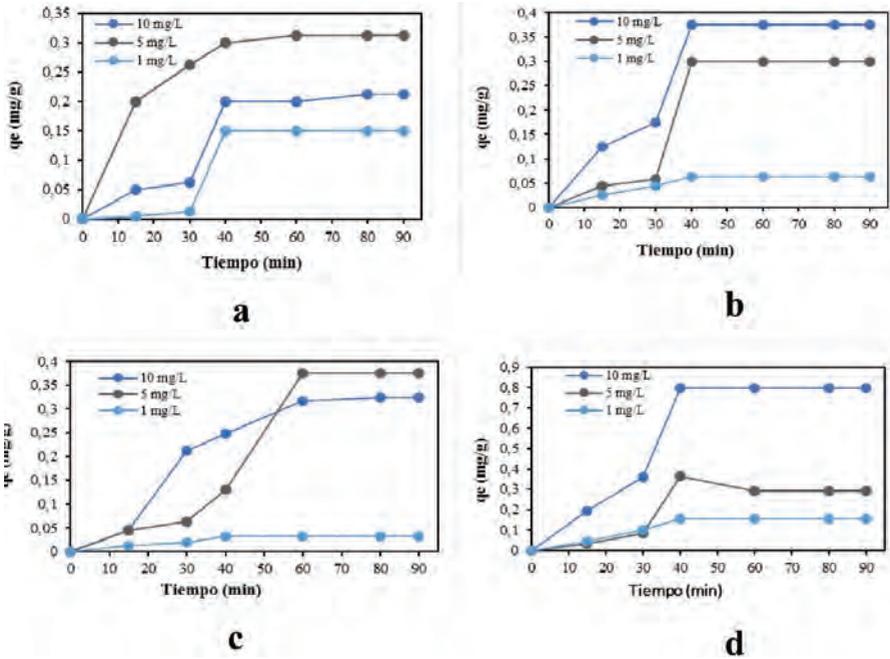


Figura 6. Variación de la adsorción de a) DEA b) SIM c) ATZ y d) TAZ con el tiempo a diferentes valores de concentración inicial y pH 3

En la Figura 7 se presenta una gráfica de la variación de la q_e con respecto de la concentración inicial para cada uno de los compuestos. Se observa que la mayor capacidad de adsorción obtenida la presentó la terbutilazina (0,795 mg/g) a una concentración de 10 mg/L. En la Figura 8 se muestran los porcentajes de adsorción de los compuestos para cada una de las concentraciones evalua-

das y, a diferencia de la Figura 6, los valores máximos de adsorción se obtuvieron para una concentración de 1 mg/L.

Los valores máximos de q_e fueron obtenidos para las concentraciones mayores, pero los porcentajes de adsorción presentaron su máximo a 1 mg/L para la terbutilazina (63 %).

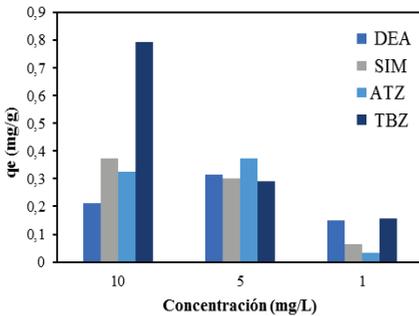


Figura 7. Variación de q_e (mg/g) con respecto a la concentración inicial para cada uno de los compuestos estudiados

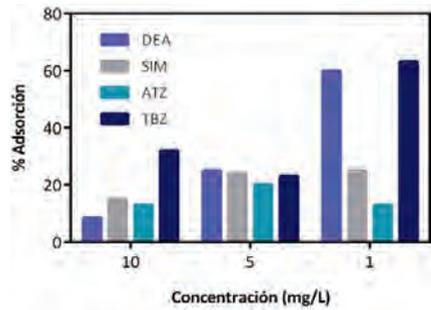


Figura 8. Porcentajes de adsorción para cada uno de los compuestos evaluados a diferentes concentraciones

DISCUSIÓN

En los espectros infrarrojos de la Figura 1 se observa que la *Qn Ext 1b* presenta las bandas de adsorción características de la quitosana en la región de $3350\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen a modos vibracionales de estiramiento -N-H y -OH. La *QnExt 2a* presenta el desdoblamiento de la señal correspondiente a la amida I (1630 y 1620 cm^{-1}) asignada al estiramiento -C-O. Esto concuerda con otros autores (Antonino *et al.*, 2017; Cárdenas *et al.*, 2004) y es característico de la α -quitina. La señal de 1550 cm^{-1} , que corresponde a la amida II, solamente se ve definida en la *Qn Ext 1a* y *2a* mientras que en las otras

muestras se encuentra ausente. De acuerdo con Abdel-Rahman *et al.* (2015) esto se debe a que se obtiene un producto desacetilado. Las bandas que aparecen de $1060\text{--}1012\text{ cm}^{-1}$ corresponden al anillo de piranosa y al enlace glucosídico (-C-O-C). La banda intensa que aparece en 1410 cm^{-1} en las muestras, así como en la quitosana comercial a 1374 cm^{-1} es característica del grupo acetamida (-NHCOCH₃), lo que indica que una parte del producto obtenido es quitina. También es importante destacar la banda en 824 cm^{-1} , la cual corresponde al carbonato de calcio (Espíndola-Cortés *et al.*, 2017; Mohammed

et al., 2013). Esto indica que el tratamiento con el disolvente MAC-141© permite la obtención de quitosana mineralizada. El % DD fue diferente para cada uno de los compuestos obtenidos. Si bien, cada uno de los productos proviene de un proceso de extracción bajo condiciones diferentes, es correcto pensar que el % DD depende del proceso utilizado y, sobre todo, de la temperatura y tiempo empleados para llevar a cabo el proceso de secado de los sólidos ya que esta es la única diferencia en el proceso de extracción entre la *Qn Ext 1a* (% DD, 28,08) y la *Qn Ext 1b* (% DD 42,99) con la *Qn Ext 2a* (% DD 37,74) y la *QnExt 2b* (% DD 34,24) extraídas a 100 °C durante 18 horas y a 150 °C durante 22 horas, respectivamente). Sin embargo, no es posible suponer con certeza cuál de todos los factores es el que influye directamente en el % DD por lo que se hace necesario optimizar las condiciones del método y evaluar por medio de un diseño estadístico de superficie de respuesta la influencia de cada uno de los factores respecto al % DD.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico de la Figura 3, el com-

puesto *Qn Ext 1b* solamente presentó dos etapas de descomposición térmica. Paulino et al. (2006) reportaron la presencia de tres etapas de descomposición para la quitosana. La primera etapa (50-110 °C) es atribuida a la evaporación del agua residual en la molécula. Sin embargo, en el TGA de la *QnExt 1b* no se observó esta etapa de descomposición, indicado que la temperatura utilizada para secar el sólido después del proceso de extracción permite evaporar una mayor cantidad de agua y de metanol que pudieran quedar por el uso del disolvente MAC-141©. Lo anterior también se corrobora por la ausencia de la banda característica de agua en los espectros infrarrojos. Los dos picos de descomposición a 280 y 323 °C son atribuidos a la degradación de la parte de la molécula de quitina que fue desacetilada (Kumari et al., 2017; Ziegler-Borowska et al., 2015).

Las micrografías de barrido de la Figura 4 indican que el método de extracción aplicado permite obtener quitosana en forma sólida con poros en su superficie. Sin embargo, se hace necesario mejorar el método de extracción para obtener un sólido

con una superficie homogénea y porosa que mejore la capacidad de adsorción de la quitosana como, por ejemplo, una etapa de secado y de pulverización menos drástica, como el secado por aspersión.

Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción, q_e , del compuesto *QnExt 1b* (Figura 5) aumenta a medida que lo hace el tiempo de contacto. Esto se debe a la disponibilidad de los sitios activos en el compuesto y al equilibrio de adsorción, que para todos los compuestos se alcanza después de los 40 min.

También se puede apreciar que la capacidad de adsorción de la quitosana fue mayor a pH 3,6, con excepción de la atrazina, que presentó la mayor capacidad de adsorción a pH 10 (Figura 6).

Muchas de las propiedades características de la quitosana se deben a su naturaleza de polielectrolito catiónico (Kasaai et al., 2000; Rinaudo, 2008). La quitosana se protona a pH inferiores de 6,5 ($pK_a = 6,5$) y, dependiendo de la naturaleza del componente adsorbido, pueden ocurrir

diferentes mecanismos de adsorción, por ejemplo: interacciones electrostáticas, de formación de complejos, puentes de hidrógeno, etc. Un factor determinante en la capacidad de adsorción de la quitosana es el porcentaje de los grupos aminos en el polímero, ya que de él depende el número de cargas positivas o protonaciones y de la distribución de estas cargas en el polímero. A un pH de 3,6 la quitosana se encuentra protonada y las triazinas evaluadas se encuentran en su forma neutra. Por lo que no puede ocurrir adsorción por medio de interacciones electrostáticas y es posible que la adsorción se lleve a cabo por interacciones polares. Por el valor de pK_a de las triazinas (1,7 para la ATZ y SIM, 3,79 para la DEA y 2,0 para la TAZ) se esperaba que a este valor de pH las fuerzas de repulsión electrostáticas fueran mayores y, por ende, disminuyera la capacidad de adsorción. Sin embargo, este no fue el comportamiento observado. Es posible que el % DD del compuesto (42,85 %) y la pureza de este interfieran en el proceso de adsorción. En otras palabras, solamente es posible la protonación del 42,85 % del polímero y esto puede estar afectado por la presencia del carbo-

nato de calcio y, por eso, no hubo repulsiones entre la quitosana y las triazinas y se obtuvo una mayor capacidad de adsorción a un valor de pH de 3,6.

La capacidad de adsorción a pH 7 es casi nula para todos los compuestos. Este comportamiento podría atribuirse a que, a este valor de pH, la quitosana y las triazinas se encuentran en forma molecular y es posible que la formación de puentes de hidrógeno se vea afectadas por la ausencia de protones en el medio.

A medida que aumenta la concentración inicial, la capacidad de adsorción del compuesto Qn Ext 1b también aumenta para cada uno de los compuestos (Figura 6), lo que indica que existen suficientes sitios activos en el adsorbente para interactuar con los compuestos.

De los plaguicidas evaluados, la TAZ es la que presenta mayor volumen molecular, debido a la presencia del grupo isobutil en su estructura. Esto indica que los sitios activos en el adsorbente podrían ser el factor que limita la capacidad de adsorción de la quitosana. A mayor concentración

del plaguicida, hay una saturación de los sitios activos disponibles y, por ende, disminuye la capacidad de adsorción de la quitosana (compuesto Qn Ext 1b). Estas pruebas de adsorción de desetilatrazina, atrazina, simazina y terbutilazina en quitosana no tienen antecedentes en la bibliografía, por lo que, los resultados obtenidos en esta investigación son, tal vez, algunos de los primeros reportes referentes al tema. La capacidad de adsorción de la quitosana ha sido evaluado principalmente frente a metales pesados (Niu et al., 2017), colorantes (Yuan et al., 2016) y glifosato (Carneiro et al., 2015). Naturalmente, la quitosana combinada con otros componentes tiene otros usos, incluso, para fines médicos: Algunos autores usan a la quitosana para dopar catalizadores con objeto de descomponer las triazinas mediante fotocátalisis o para objetivos médicos, especialmente en el cáncer, produciendo nanopartículas donde la quitina es un componente (Qiu et al., 2014; Wu y Zhang, 2018; Yuan et al., 2010, en Singh et al., 2020), aunque estos usos no están relacionados con el objetivo de esta investigación.

CONCLUSIÓN

La caracterización química indicó que el compuesto obtenido a partir de los residuos de camarón fue quitosana, con un % DD promedio del 44,28 %, con poros en su superficie y partículas aglomeradas en la superficie que posiblemente sean carbonato de calcio. Por tanto, sí es posible la obtención de quitosana aplicando el disolvente MAC-141©. Sin embargo, se hace necesario el estudio de más variables para mejorar el proceso de extracción y la morfología del polímero. El método propuesto es una alternativa al método químico convencional.

La capacidad de adsorción de la quitosana con respecto de los plaguicidas triazínicos se vio afectada por la concentración inicial y el pH de las muestras. Es posible que el % DD y la pureza del compuesto afecte el

proceso de adsorción y por eso hay una mejor capacidad de adsorción a pH ácido (3,6) que a pH neutro. También es posible que la presencia del carbonato de calcio interfiera en la protonación de la quitosana a pH inferiores a su valor de pKa (6,5).

Es posible optimizar estos factores en experimentos futuros, a fin de obtener un material idóneo para la extracción de contaminantes a bajas concentraciones. La quitosana obtenida presentó la capacidad de adsorber la atrazina, la desetilatrazina, la terbutilazina y la simazina en soluciones acuosas. Esta capacidad de adsorción se vio favorecida a una concentración de 1 ppm y a un pH de 3,6, donde las condiciones del medio son adecuadas para que ocurra la adsorción de los compuestos en la superficie de la quitosana.

LISTA DE REFERENCIAS

- Abdel-Rahman, R.M., Hrdina, R., Abdel-Mohsen, A.M., Fouda, M., Soliman, A.Y., Mohamed, F.K., Mohsin, K., & Pinto, T.D. (2015). Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 107-120.
- Antonino, R.S.C.M.D.Q., Fook, B.R.P.L., Lima, V.A.D.O., Rached, R.Í.D.F., Lima, E.P.N., Lima, R.J.D.S., Covas, C.A.P., & Fook, M.V.L. (2017). Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone). *Marine Drugs*, 15, 1–12.
- Barbosa, M.A., Pêgo, A.P., & Amaral, I.F. (2011). Chitosan. In: *Comprehensive Biomaterials*. Ed. Ducheyne, P. Elsevier, Oxford, pp.221–237.
- Barrera-Rodríguez, S., Flores-Ortega, R., Shirai-Matsumoto, C.K., & Durán-de-Bazúa, C. (2011). Extracción de quitina del cefalotórax de camarón para la elaboración de películas / Chitin extraction from shrimp cephalothorax and exoskeleton for films preparation. Vol. 10, Serie: TECNOLOGÍAS más LIMPIAS. Pub. AMCATH y Laboratorios 301, 302, 303 de Ing. Quím. Amb. y de Quím. Amb. Facultad de Química, UNAM. ISBN 978-607-7807-08-0. 75 pags. México D.F. México. 1ª y 2ª Eds. Disco compacto (2006, 2007). 3ª Ed. Mejorada. Disco compacto (2011).
- Baxter, A., Dillion, M., Taylor, K., & Roberts, G. (1992). Improved method for I.R. determination of the degree of acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14, 166–169.
- Cao, W., Hu, S.S., Ye, L.H., Cao, J., Xu, J. J., & Pang, X.Q. (2015). Trace-chitosan-wrapped multi-walled carbon nanotubes as a new sorbent in dispersive micro solid-phase extraction to determine phenolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1390, 13–21.

- Cárdenas, G., Cabrera, G., Taboada, E., & Miranda, S.P. (2004). Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ^{13}C cross polarization/mass angle spinning NMR. *Journal Applied Polymer Science*, 93, 1876–1885.
- Carneiro, R., Taketa, T., Gomes Neto, R., Oliveira, J., Campos, E., de Moraes, M., da Silva, C., Beppu, M., & Fraceto, L. (2015). Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *Journal of Environmental Management*, 151, 353-360.
- Chen, P.-S., Haung, W.-Y., & Huang, S.-D. (2014). Analysis of triazine herbicides using an up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 955–956, 116–123.
- Dhillon, G.S., Kaur, S., Brar, S.K., & Verma, M. (2012). Green synthesis approach: Extraction of chitosan from fungus mycelia. *Critical Reviews in Biotechnology*, 33(4), 379–403.
- Domszy, J.G., & Roberts, G.A.F. (1985). Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Macromolecular Chemistry*, 186, 1671–1677.
- Dos Santos, Z.M., Caroni, A.L.P.F., Pereira, M.R., da Silva, D.R., & Fonseca, J.L.C. (2009). Determination of deacetylation degree of chitosan: A comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydrate Research*, 344(18), 2591–2595.
- Espíndola-Cortés, A., Moreno-Tovar, R., Bucio, L., Gimeno, M., Ruvalcaba-Sil, J.L., & Shirai, K. (2017). Hydroxyapatite crystallization in shrimp cephalothorax wastes during subcritical water treatment for chitin extraction. *Carbohydrate Polymers*, 172, 332–341.

- Flores, R., Barrera-Rodríguez, S., Shirai, K., & Durán-de-Bazúa, C. (2007). Chitin sponge, extraction procedure from shrimp wastes using green chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3909–3916.
- Flores, R., Barrera-Rodríguez, S., Shirai-Matsumoto, C.K., & Durán-de-Bazúa, C. (2006). Obtención de esponjas de quitina a partir de cefalotórax de camarón para empaques. *AlimenPack*, 2(4):26-28. ISSN 1870-5782.
- Flores-Ortega, R.A. (2004). Formación de películas de quitina a partir de desechos de camarón por métodos ecológicos. Tesis de Maestría en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (Orientación: Química Ambiental). UNAM. Defensa: Agosto 20. Ciudad de México. México.
- Flores-Ortega, R.A. (2008). Obtención y caracterización de esponja de quitina a partir de cefalotórax de camarón. Tesis de Doctorado en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM. Defensa: Abril 25. Ciudad de México. México.
- Flores-Ortega, R.A., Barrera-Rodríguez, S., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. (2004). Extracción ecológica de quitina y subproductos. Patente Núm. 264482. Solicitud de Registro: Octubre 1, 2004. UNAM, Facultad de Química. Instituto Mexicano para la Protección Industrial, IMPI. PA/a/2004/009517. Otorgada el 12 de febrero de 2009, México.
- Hirai, A., Odani, H., & Nakajima, A. (1991). Determination of degree of deacetylation of chitosan by ^1H NMR spectroscopy. *Polymer Bulletin*, 26(1), 87–94.
- Kasaai, M., Arul, J., & Charlet, G. (2000). Intrinsic viscosity — Molecular weight relationship for chitosan intrinsic viscosity – molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 38, 2591–2598.

- Kaur, S., & Dhillon, G.S. (2015). Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 35(1), 44–61.
- Kumari, S., Rath, P., Kumar Annamareddy, S.H., & Tiwari, T.N. (2015). Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method. *Environmental Technology and Innovation*, 3, 77–85.
- Kumari, S., Kumar Annamareddy, S.H., Abanti, S., & Kumar Rath, P. (2017). Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1697–1705.
- Leceta, I., Guerrero, P., & De La Caba, K. (2013). Functional properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 339–346.
- Lopes, C., Antelo, L.T., Franco-Uría, A., Alonso, A., & Pérez-Martín, R. (2018). Chitin production from crustacean biomass: Sustainability assessment of chemical and enzymatic processes. *Journal of Cleaner Production*, 172, 4140–4151.
- Marei, N.H., El-Samie, E.A., Salah, T., Saad, G.R., & Elwahy, A.H.M. (2016). Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 871–877.
- Mohammed, M.H., Williams, P.A., & Tverezovskaya, O. (2013). Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. *Food Hydrocolloids*, 31, 166–171
- Mojarrad, J.S. Nemati, M., Valizadeh, H., Ansarin, M., & Bourbour, S. (2007). Preparation of glucosamine from exoskeleton of shrimp and predicting production yield by response surface methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(6), 2246–2250.

- Naing, N., Li, S., & Lee, H. (2016). Application of porous membrane-protected chitosan microspheres to determine benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and styrene in water. *Journal of Chromatography A*, 1448, 42–48.
- Niu, Y., Ying, D., Li, K., Wang, Y., & Jia, J. (2017). Adsorption of heavy-metal ions from aqueous solution onto chitosan-modified polyethylene terephthalate (PET). *Research on Chemical Intermediates*, 43, 4213-4225.
- Paulino, A.T., Simionato, J.I., Garcia, J.C., & Nozaki, J. (2006). Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. *Carbohydrate Polymers*, 64(1), 98–103.
- Peng, L.-Q., Li, Q., Chang, Y.-X., An, M., Yang, R., Tan, Z., Hao, J., Cao, J., Xu, J.-J. & Hu, S.-S. (2016). Determination of natural phenols in olive fruits by chitosan assisted matrix solid-phase dispersion microextraction and ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1456, 68–76.
- Rinaudo, M. (2008). Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polymer International*, 57, 397–430.
- Sagheer, F., Al-Sughayer, M.A., Muslim, S., & Elsabee, M.Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 410–419.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, W. (2005). Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42.
- Sarabia-Bañuelos, P. (2011). Aprovechamiento integral de residuos de crustáceos: obtención de quitina y quitosana del cefalotórax de camarón por métodos ecológicos. Tesis de Maestría en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM. Defensa: Noviembre 18. Ciudad de México. México.

- Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Singh, S., Dhanjal, D.S., Garg, R., Kaur, P., Sharma, K., & Singh, J. (2020). Challenges and future perspectives of nanotoxicology. En Siddhardha, B., Dyavaiah, M., Kasinathan, K., eds. *Model organisms to study biological activities and toxicity of nanoparticles*. Springer Nature, Singapur. P. 454.
- Tolesa, L.D., Gupta, B.S., & Lee, M.J. (2019). Chitin and chitosan production from shrimp shells using ammonium-based ionic liquids. *International Journal of Biological Macromolecules*, 130, 818–826.
- Yen, M.T., Yang, J.H., & Mau, J.L. (2009). Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 15–21.
- Younes, I., Hajji, S., Frachet, V., Rinaudo, M., Jellouli, K., & Nasri, M. (2014). Chitin extraction from shrimp shell using enzymatic treatment. Antitumor, antioxidant and antimicrobial activities of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 489–498.
- Yuan, B., Qiu, L.Q., Su, H.Z., Cao, C.L., & Jiang, J.H. (2015). Schiff base – Chitosan grafted l-monoguluronic acid as a novel solid-phase adsorbent for removal of Congo red. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 355-360.
- Zhao, G., Song, S., Wang, C., Wu, Q., & Wang, Z. (2011). Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. *Analytica Chimica Acta*, 708, 155–159.
- Ziegler-Borowska, M., Chełminiak, D., & Kaczmarek, H. (2015). Thermal stability of magnetic nanoparticles coated by blends of modified chitosan and poly(quaternary ammonium) salt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 499–506.