

## Caracterización parcial del almidón entrecruzado carboximetilado y su capacidad de adsorción de metales pesados

Roselis Carmona-García<sup>1</sup>, Bellanira Garza-Montoya<sup>1</sup>, Luis Arturo Bello-Pérez<sup>2</sup>,  
René Salgado-Delgado<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Zacatepec C.P. 62780, Zacatepec Morelos, México, Tel: (52) (734) 3431394. Fax: (52) (734) 3434141, e-mail: [rosel\\_car@hotmail.com](mailto:rosel_car@hotmail.com); <sup>2</sup>Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Apartado postal 24 C.P., 62731, Yautepec, Morelos, México. Tel: +54 739 42020, Fax: +52 739 41896, e-mail: [labellop@ipn.mx](mailto:labellop@ipn.mx).

### 1. Resumen

El almidón aislado a partir de plátano fue modificado químicamente con el objetivo de funcionalizarlo para que presente propiedades adsorbentes de metales pesados en solución acuosa. Los gránulos de almidón después de la modificación química fueron afectados suavemente por exo - erosión, presento también una nueva población de gránulos, además presento cambios en sus transiciones térmicas y entalpía de gelatinización, así como también adsorbió eficazmente los iones metálicos probados.

### 2. Introducción

El aumento de la contaminación de las aguas residuales urbanas e industriales por iones de metales pesados, tales como  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ , etc., es un problema medioambiental de importancia creciente. Estos contaminantes inorgánicos se caracterizan por no ser biodegradables, ser altamente tóxicos y poseer efectos carcinogénicos [1,2] por lo que no se deben descargar directamente al medio ambiente. En los últimos años se ha extendido la investigación sobre el empleo de materiales de bajo costo como adsorbentes de metales pesados. Recientemente adsorbentes a base de almidón han recibido particular atención, debido a un creciente interés en la síntesis de nuevos adsorbentes de bajo costo [3-6]. El almidón es un biopolímero importante de un gran número de productos agrícolas, como los cereales, las leguminosas, los tubérculos y algunas frutas, como el plátano y el mango, que en su estado verde o inmaduro alcanzan contenidos de almidón de 70 a 80 % en base seca [7,8] y es muy atractivo para uso industrial debido a su renovabilidad, biodegradabilidad y bajo costo [9]. Sin embargo es sabido que la naturaleza hidrofílica del almidón es el mayor obstáculo que limita seriamente el desarrollo de materiales a base de almidón. La derivación química ha sido propuesta como una vía para resolver este problema y producir materiales resistentes al agua [10].

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Aislamiento del almidón

El almidón nativo fue aislado a nivel planta piloto [11].

### *3.2 Modificación del almidón*

El almidón fue entrecruzado utilizando oxiclórico de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) y posteriormente carboximetilado utilizando cloro acetato de sodio ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ) [5].

### *3.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)*

Los estudios de espectroscopia infrarroja (FTIR) se realizaron utilizando un Nexus Nicolet spectrometer (Termo Electrón, Montigny Le Bretonneux, France).

### *3.4 Microscopia electrónica de barrido.*

La morfología del almidón de plátano nativo y almidón de plátano entrecruzado carboximetilado (APEC) fue observado por medio del Microscopio electrónico de barrido JEOL (JSEM 35 CX, Japan electronic optical limited, Japon).

### *3.5 Distribución de tamaño de partícula*

El tamaño de partícula se determinó a temperatura ambiente utilizando un Analizador de difracción láser Malvern Master Sizer (Malvern Instruments, Ltd.).

### *3.6 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)*

La temperatura ( $T_p$ ) y entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) de los almidones se estudiaron usando un equipo de calorimetría diferencial de barrido DSC 2010 (Differential Scanning Calorimeter TA Instruments).

### *3.7 Remoción de iones metálicos del agua*

Una solución acuosa de iones cobre, cadmio, plomo o mercurio (5 mg/L) se preparará en 1 L de agua destilada. El APEC (0.5 g en base seca) fueron adicionados en 250 mL de cada solución y esta dispersión fue agitada durante 10 min. El complejo almidón-metal fue eliminado por filtración y la solución de filtrado fue utilizada para analizar los residuos metálicos usando un espectro de emisión atómica acoplado a plasma inductivamente (ICP) (Perkin Elmer P1000).

### *Análisis estadístico*

Los resultados obtenidos por CDB, fueron analizados por medio de un análisis de varianza de una vía (ANDEVA), a un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ , utilizando el paquete estadístico Sigma Stat (Jandel Scientific, ver. 2.02).

## **4. Resultados y Discusión**

### *4.1 Análisis por FTIR*

El espectrograma del almidón nativo presentó una señal a los  $1635\text{ cm}^{-1}$  y se ha reportado que esta puede corresponder al agua adsorbida en la región amorfa de los gránulos de almidón (Figura 1) [12,13]. El espectro de IR del APEC mostró dos picos uno  $1645\text{ cm}^{-1}$  y otro  $1546$

$\text{cm}^{-1}$  y de acuerdo a la literatura estos picos pueden corresponder a la sal del ácido carboxílico ( $\text{COONa}$ ) y al carbonilo de una función amida debida a las proteínas residuales presentes en el almidón [14,15]. Esto nos indica que el grupo carboxilo fue introducido en la molécula de almidón de plátano.

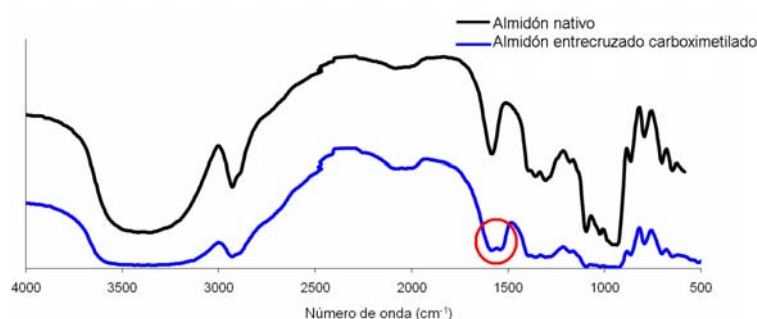


Figura 3. Espectrogramas de FTIR del almidón nativo y entrecruzado carboximetilado.

#### 4.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Los gránulos de almidón después de la modificación química fueron estudiados utilizando Microscopía Electrónica de Barrido. La superficie de los gránulos del almidón entrecruzado carboximetilado presentó gránulos con pequeñas erosiones, debidas al efecto de la modificación química (Figura 2B).

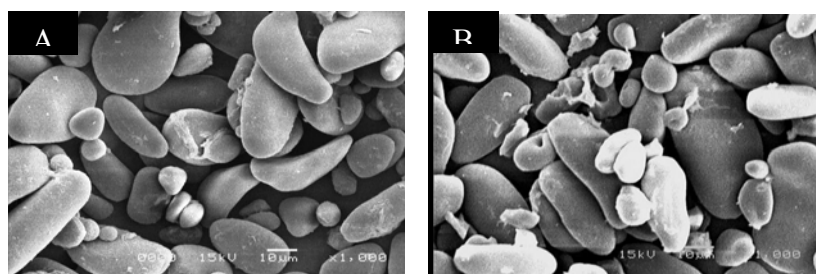


Figura 2. Microscopía electrónica de Barrido de: almidón nativo (A), almidón entrecruzado carboximetilado (B).

#### 4.3 Distribución de tamaño de partícula del almidón nativo y entrecruzado carboximetilado

El almidón nativo presenta una distribución unimodal, con gránulos pequeños de 0.8 a 10  $\mu\text{m}$  y gránulos grandes de 10 a 120  $\mu\text{m}$ , que se presentaron en mayor proporción (96.37%) (Figura 3). El almidón entrecruzado carboximetilado presenta también gránulos de tamaño pequeños y grandes, pero además presenta una tercera población de gránulos (100 a 630  $\mu\text{m}$ ), que corresponden a la formación de agregados, lo cual sugiere que durante la

modificación se llevo a cabo una gelatinización parcial de los gránulos y la amilosa liberada forma una red que permite que gránulos de almidón se adhieran entre sí.

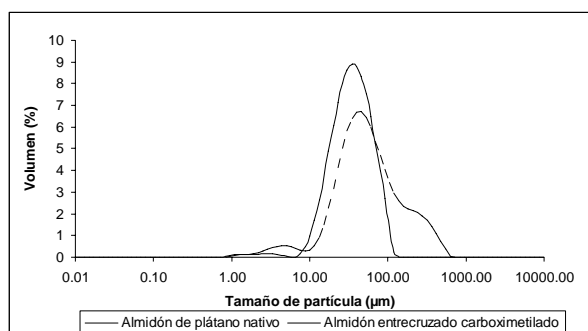


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula del gránulo de almidón de plátano nativo y almidón entrecruzado carboximetilado

#### 4.6 Calorimetría diferencial de Barrido

El almidón entrecruzado carboximetilado presentó una disminución en las temperaturas de transición y  $\Delta H$  (Cuadro 1). Esto puede ser debido a la introducción de los grupos carboximetilos ( $\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) que interrumpen la estructura ordenada del almidón e intervienen con la reasociación del almidón gelatinizado. Esta modificación produce almidones con temperaturas de gelatinización menor ( $T_p$ ), mejora su solubilidad y mejora la estabilidad durante el almacenamiento [16].

Cuadro 1. Propiedades térmicas del almidón nativo y los modificados químicamente<sup>+</sup>.

Muestra	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Almidón nativo	$72.4 \pm 0.1^a$	$78.3 \pm 0.3^a$	$89.4 \pm 0.8^a$	$12.6 \pm 0.1^a$
Almidón entrecruzado carboximetilado	$48.0 \pm 0.1^b$	$54.6 \pm 0.3^b$	$77.4 \pm 0.3^b$	$9.2 \pm 0.2^b$

<sup>+</sup> Media de tres repeticiones  $\pm$  error estándar

Letras diferentes en cada columna indican diferencia estadística significativa ( $p < 0.05$ )

#### 4.7 Remoción de iones metálicos del agua

La capacidad de adsorción de iones metálicos (5 mg/L) en solución acuosa del almidón entrecruzado carboximetilado se muestra en la Figura 4. El almidón entrecruzado carboximetilado en general adsorbió eficazmente los iones de metales probados ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ). Esto indica que los iones metálicos en solución interactúan con los grupos carboximetilos del almidón.

### 5. Conclusión

Por entrecruzamiento y carboximetilación el almidón de plátano resulto ser un secuestrador efectivo y relativamente insoluble secuestrador de metales divalentes tóxicos, además no se afecta fuertemente la morfología del gránulo, pero esta modificación produce almidones con temperaturas de gelatinización menor ( $T_p$ ), mejora su solubilidad y mejora la estabilidad durante el almacenamiento

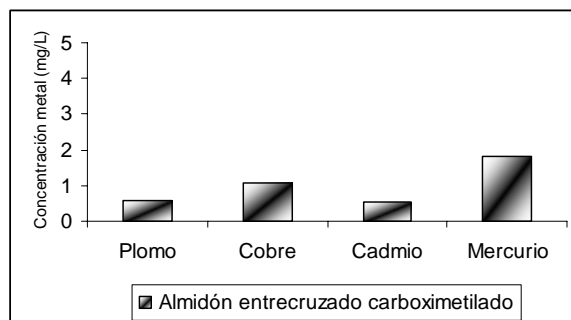


Figura 4. Capacidad de adsorción del almidón entrecruzado con diferentes metales pesados divalentes en solución acuosa.

## 6. Bibliografía

- [1] Cimino, G. and Caristi, C. **1990**. *Biological Waste*, 33:201-210.
- [2] Madoni, P., Davoli, D., Gorbi, G. and Vescovi, L. **1996**. *Water Research*, 30: 135-142.
- [3] Wing, R. E. 1974. *Proceedings of the 29 th Industrial Waste Conference*.Lafayette, IN: Ann Harber Science pp. 348.
- [4] Wing, R. E. and Doane, W. M. **1976**. US patent, 3 979 286.
- [5] Kim, B. S y Lim, S.- T. **1999**. *Carbohydrate polymers*, 39: 217-223.
- [6] Li, J. Y., Xiang, B. y Ni, M. Y. **2004**. *Journal of Applied Science*, 92: 3881-3885.
- [7] Bello-Pérez, L. A. Agama-Acevedo, E., Sánchez-Hernández, L. and Paredes -López, O. **1999**. 47: 854-857.
- [8] Thomas, D. J. and Atwell, W. A. **1999**. *Starch*. Eagan Press Handbook Series. New York. Pp. 1-94.
- [9] Jane, J., Kasemsuwan, T., Leas, S., Ia, A., Zobel, H., Robyt J.F. **1994**. *Starch/Stärke*. 46:121-129.
- [10] Acquarone, V. M. and Rao, M. A. **2003**. *Carbohydrate Polymers*, 51: 451-458.
- [11] Flores- Gorosquera, E., García-Suárez, F. J., Flores-Huicochea, E, Nuñez-Santiago, M. C., González-Soto, R. A. y Bello-Pérez, L. A. **2004**. *Acta Científica Venezolana*, 55: 86-90.
- [12] Santa, N., Sudha, K.G., Vijaykumari, K.P., Nayar, V.U., Moorthy, S.N. **1990**. *Proc. Indian Academic Science (Chemical Science)*. 102: 705-712.
- [13] Park, J. W., Im, S.S., Kim, S.H. and Kim, Y.H. **2000**. *Polymer Engineering and Science*. 40 (12): 2539-2550.
- [14] Colthup, N. B., Daly, L. H. y Wiberley, S. E. **1990**. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press INC. 3<sup>ra</sup> ed. Pag. 13, 290-291, 363.
- [15] Delval, F., Crini, G., Bertini, S., Morin-Crini, N., Badot, P. M., Vebrel, J. and Torri, G. **2004**. *Journal of Applied Polymer Science*. 93: 2650-2663.
- [16] Sangseethong, K., Ketsilp, S. and Sriroth, K. **2005**. *Starch/Stärke*. 57: 84-93.