

UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Campus Tuxtepec



Obtención de almidón adsorbente de metales pesados en solución acuosa mediante la modificación química dual de almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.)

T E S I S

Presentado por:

MIGUEL CADEZA BAGLIETTO

Para obtener el título de:

INGENIERO EN ALIMENTOS

Director de tesis:

DR. ANDRÉS AGUIRRE CRUZ

Co-Director de tesis:

DR. ALEJANDRO APARICIO SAGUILÁN

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca

Enero 2014



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

UNPA/IA-TS/001/2014
Tuxtepec, Oax., a 10 de Enero de 2014

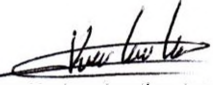
LIC. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
P R E S E N T E

Sirva la presente para informarle que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora del trabajo de tesis del **C. Miguel Cadeza Baglietto** pasante de la carrera de Ingeniería en Alimentos con número de matrícula 07070009, revisó y aprobó el trabajo de investigación denominado **"Obtención de almidón adsorbente de metales pesados en solución acuosa mediante la modificación química dual de almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.)"**, bajo la dirección del Dr. Andrés Aguirre Cruz y Co-Dirección del Dr. Alejandro Aparicio Saguilán, mismo que será presentado como prueba escrita del acto de recepción profesional, para obtener el Título de Ingeniero en Alimentos.

Por lo anterior y de acuerdo a los lineamientos institucionales, se le da trámite legal para que proceda a su impresión el trabajo presentado.

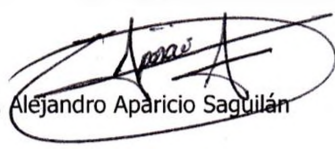
Atentamente
terra uberrima, mens aperta
Bʼou Lo-tama, chí jí jú


Dra. Delia Esther Páramo
Calderón


Dra. Karina Aguilar Arteaga


Dr. Jesús Carrillo Ahumada


Dr. Andrés Aguirre Cruz


Dr. Alejandro Aparicio Saguilán

c.c.p. M.C. Héctor López Arjona / Vicerrector Académico. Para su conocimiento
c.c.p. Dr. Alejandro Aparicio Saguilán / Jefe de la Carrera de Ingeniería en Alimentos.

Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec. Circuito Central No. 200. Col. Parque Industrial, C.P.
68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 287 87 5 92 40. www.unpa.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a:

A mi director de tesis, **Dr. Andrés Aguirre Cruz**, por su orientación, conocimiento, paciencia y confianza brindados durante la realización del presente proyecto de tesis. Porque sin duda alguna su enseñanza es la base de mi formación ingenieril, y su personalidad es un ejemplo a seguir.

A mi comité tutorial: **Dra. Delia Esther Páramo Calderón**, **Dr. Alejandro Aparicio Saguilán** y **Dr. Jesús Carrillo Ahumada** por las observaciones realizadas para el mejoramiento del presente trabajo de tesis.

A la **Dra. Karina Aguilar Arteaga** por su asesoramiento y colaboración durante el análisis de metales pesados en el espectrómetro de absorción atómica.

A la **Dra. Judith Amador Hernández** por su asesoramiento y capacitación para el correcto análisis en el espectrómetro de absorción atómica.

Al **Dr. Mario Valera Zaragoza** por la ayuda otorgada en el manejo del equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

Al **M. C. Aurelio Ramírez Hernández** por su ayuda en el manejo y conocimiento del equipo de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

A cada uno de los profesores investigadores de la Universidad del Papaloapan que contribuyeron a mi formación académica, gracias por compartir sus conocimientos y experiencias, logrando una verdadera educación de calidad.

A mis compañeras de grupo de Ing. en Alimentos, que se convirtieron en mis consejeras, mi apoyo académico pero sobre todo mis dos mejores amigas, **Ana Luisa Gómez Gómez** y **Madeleine Perucini Avendaño**.

Por último a todas las personas de la Universidad de Papaloapan que hicieron posible la realización de este trabajo. Desde personal de laboratorio de la institución (*I.B.Q. Luz, Quím. Lety, Ing. Juan*) como responsables de las demás áreas que conforman y fortalecen a nuestra universidad.

AGRADECIMIENTOS POR APOYO OTORGADO

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en las instalaciones de la Universidad del Papaloapan (UNPA) campus Tuxtepec, con apoyo del **Programa de mejoramiento del Profesorado (PROMEP)** través del proyecto PROMEP /103.5/10/5489. A quien agradezco el apoyo de beca otorgado durante la realización de mi tesis.

DEDICATORIAS

A mis padres *Miguel Cadeza Benito y Elvira Baglietto Padilla* quienes siempre han sido mi gran apoyo incondicional, y que gracias a su ejemplo y valores inculcados, he podido concretar con gran responsabilidad y esfuerzo mi trabajo de tesis. Gracias padres!!

A mis hermanos *Elvira, David y Susan* por la motivación que ellos inspiran en cada éxito que logran.

A mi novia *Nabila Eunice* por compartir esta etapa de mi vida, alentándome a la culminación de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros de la UNPA quienes hicieron más ameno cada día que compartimos: *Ana Luisa, Madeleine, Nancy, Jorge, Sergio, Gorety, Fernando, Rubén, Jair.*

RESUMEN

El almidón aislado a partir de plátano (*Musa paradisiaca* L.) fue utilizado para ser modificado dualmente mediante un proceso continuo (entrecruzamiento y carboximetilación) para obtener un material que presente la capacidad de adsorber iones de metales pesados en solución acuosa. Se evaluaron las propiedades estructurales, térmicas y morfológicas del almidón modificado. El almidón entrecruzado carboximetilado (AEC) presentó un grado de sustitución (GS) de grupos carboximetilos de 0.258%. El espectro de absorción de IR del AEC presentó dos señales a los 1595 cm^{-1} y 1428 cm^{-1} , que corresponden a la presencia de grupos carboximetilos; en consecuencia disminuyó la intensidad en la banda de $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo OH, indicativo de que estos grupos están siendo sustituidos por los grupos carboximetilos, lo que demuestra que la modificación se llevó a cabo. El AEC presentó disminución en su cristalinidad provocado principalmente por la introducción de grupos carboximetilos (CH_2COO^-) que interrumpen el orden molecular de los componentes del almidón. El AEC presentó una temperatura de descomposición de 530°C , mayor en comparación con el almidón nativo (360°C), debido a que la estabilidad térmica del polímero aumenta con el entrecruzamiento. La morfología del gránulo del AEC revelada por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró aglomerados con formas diversas de los gránulos dañados y parcialmente destruidos que presentan surcos, hendiduras e irregularidades en su superficie. Se corroboró que la modificación dual (entrecruzamiento-carboximetilación) le confiere al almidón de plátano la capacidad de adsorber metales en soluciones acuosas con valores de pH (4, 5, 6 y 8). La secuencia de remoción de iones metálicos fue: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIAS	III
RESUMEN	IV
ÍNDICE	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	X
I INTRODUCCIÓN	12
II ASPECTOS TEÓRICOS	14
2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA	14
2.2 METALES PESADOS EN LAS AGUAS RESIDUALES	15
2.3 MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE IONES DE METALES PESADOS DE AGUAS RESIDUALES	17
2.4 EL MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO	18
2.5 PROCESOS DE ADSORCIÓN	18
2.6 EL ALMIDÓN.....	20
2.7 EL ALMIDÓN DE PLÁTANO	21
2.8 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ALMIDÓN	22
2.8.1 <i>Amilosa</i>	23
2.8.2 <i>Amilopectina</i>	24
2.9 CRISTALINIDAD DEL ALMIDÓN	25
2.10 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN	27
2.11 ENTRECruzAMIENTO DEL ALMIDÓN	29
2.11.1 <i>Entrecruzamiento con epíclorohidrina (EPI)</i>	30

2.12 CARBOXIMETILACIÓN DEL ALMIDÓN.....	31
III ANTECEDENTES.....	34
IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	37
V JUSTIFICACIÓN.....	38
VI HIPÓTESIS	39
VII OBJETIVOS	40
7.1 OBJETIVO GENERAL	40
7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
VIII METODOLOGÍA	41
8.1 AISLAMIENTO DEL ALMIDÓN.....	41
8.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN	41
8.2.1 <i>Entrecruzamiento con epíclorhidrina</i>	<i>41</i>
8.2.2 <i>Carboximetilación del almidón entrecruzado con cloroacetato de sodio</i>	<i>42</i>
8.3 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN DE GRUPOS CARBOXIMETILOS	42
8.4 ESTUDIOS MOLECULARES DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO NATIVO Y MODIFICADO	43
8.4.1 <i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>43</i>
8.4.2 <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	<i>44</i>
8.5 ESTUDIOS TÉRMICOS DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO NATIVO Y MODIFICADO	45
8.5.1 <i>Análisis térmico gravimétrico (TGA).....</i>	<i>45</i>
8.6 ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	45
8.6.1 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM).....</i>	<i>45</i>
8.7 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	46
8.7.1 <i>Capacidad de adsorción de metales en solución acuosa del almidón modificado dualmente</i>	<i>46</i>
IX RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
9.1 GRADO DE SUSTITUCIÓN DEL ALMIDÓN ENTRECruzADO-CARBOXIMETILADO	48

9.2 ESTUDIOS MOLECULARES DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO NATIVO Y MODIFICADO	49
9.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	49
9.2.2 Comportamiento cristalino del almidón nativo y almidón modificado entrecruzado carboximetilado (AEC)	51
9.3 ESTUDIO TÉRMICO DEL ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	53
9.4 ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	56
9.5 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METALES EN SOLUCIÓN ACUOSA DEL ALMIDÓN ENTRECRUZADO-CARBOXIMETILADO (AEC)	58
9.5.1 Efecto del pH sobre la concentración de iones metálicos residuales	58
9.5.2 Capacidad de adsorción de iones metálicos	62
X CONCLUSIONES	64
XI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXOS	73
ANEXO 1. ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	73
ANEXO 2. PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LAS SOLUCIONES.	74
ANEXO 3. ALÍCUOTAS DE LAS SOLUCIONES DE TRABAJO PARA INTRODUCIR EN EL ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.	76
ANEXO 4. TABLAS DE FORMACIÓN DE ESPECIES ZN Y Cd (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA.	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la amilosa.	23
Figura 2. Estructura química de la amilopectina.	24
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de almidones: tipo A, B y C.	26
Figura 4. Métodos de modificación química del almidón	28
Figura 5. Reacción de entrecruzamiento del almidón con epíclorhidrina (EPI).	30
Figura 6. Formación del di almidón glicerol y mono almidón glicerol.....	31
Figura 7. Reacción de carboximetilación del almidón (a) alcalización, (b) eterificación)...	32
Figura 8. Reacciones de entrecruzamiento y carboximetilación del almidón	33
Figura 9. Espectros obtenidos por ftir del almidón nativo (AN) y el almidón modificado entrecruzado-carboximetilado (AEC).	50
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X del almidón nativo (AN) y el almidón modificado (AEC).	51
Figura 11. Curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis termogravimétrico del almidón nativo (AN) y el almidón modificado (AEC).	53
Figura 12. Transiciones térmicas por DTA de almidón nativo (AN) y almidón modificado (AEC).	55
Figura 13. Imágenes de SEM para el almidón nativo: a) micrografía 100x, b) micrografía 900x, c) micrografía 3000x y d) micrografía 5000x.	56
Figura 14. Imágenes de SEM para el almidón modificado entrecruzado-carboximetilado: a) micrografía 100x, b) micrografía 900x, c) micrografía 3000x y d) micrografía 5000x.	57
Figura 15. Distribución de las especies en solución acuosa de: A) Cd (II) y b) Zn (II), en función del pH.....	59
Figura 16. Influencia del valor inicial de pH de la solución sobre la concentración residual de iones metálicos: Cd ²⁺ y Zn ²⁺ (25 ml con concentración inicial 200 µg/L, dosis de AEC 0.5 g, tiempo de agitación 20 min).	60
Figura 17. A) equilibrio ácido-base del grupo funcional carboximetilo. B) equilibrio ácido- base del grupo funcional carboximetil (pKa = 4.76) en función al pH.....	61

Figura 18. Capacidad de retención de iones metálicos en solución acuosa para Cd^{2+} y Zn^{2+} (25 ml con concentración inicial 200 $\mu g/L$, dosis de AEC 0.5 g, tiempo de agitación 20 min). 62

Figura 19. Estructura del complejo AEC-ión metálico. 63

Figura 20. Espectrómetro de absorción atómica modelo AAnalyst 400 acoplado a un horno de grafito modelo HGA-900 y un automuestreador modelo AS-800. 73

Figura 21. Automuestreador AS-800, con capacidad para 146 muestras con pipeteo automático. 74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados. 16

Tabla 2. Composición química del almidón de plátano macho..... 22

Tabla 3. Preparación de las diluciones estándar. 75

Tabla 4. Preparación del modificador de matriz..... 75

Tabla 5. Alícuotas de las soluciones de trabajo introducidas en el espectrómetro de absorción atómica..... 76

Tabla 6. Formación de especies Cd (II) en solución acuosa. 77

Tabla 7. Formación de especies Zn (II) en solución acuosa..... 78

LISTA DE ABREVIATURAS

AEC	Almidón entrecruzado-carboximetilado
AN	Almidón nativo
°C	Grado centígrado
Da	Daltons
DRX	Difracción de rayos X
EPI	Epiclorhidrina
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
SEM	Microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
¹³CRMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
DTA	Análisis Térmico Diferencial (por sus siglas en inglés)
TGA	Análisis Térmico Gravimétrico (por sus siglas en inglés)
Ton	Toneladas
µm	Micrómetros
GP	Grado de polimerización
GS	Grado de sustitución
SM	Sustitución Molar
CMS	Carboximetil almidón
C	Carbono
HCl	Ácido clorhídrico
NaOH	Hidróxido de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
HNO₃	Ácido nítrico
N	Nitrógeno
Cu²⁺	Cobre
Cd²⁺	Cadmio
Pb²⁺	Plomo
Hg²⁺	Mercurio

Zn²⁺	Zinc
mg	Miligramos
µg	Microgramos
ppm	Partes por millón
N	Normalidad
mA	Miliamperios
kV	Kilovoltios
Tdi	Temperatura de descomposición inicial
Tdm	Temperatura de descomposición máxima
Tdeg	Temperatura de degradación
Tev	Temperatura de evaporación

I INTRODUCCIÓN

El aumento de la contaminación de las aguas residuales urbanas e industriales por iones de metales pesados, tales como cadmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{6+}), zinc (Zn^{2+}), mercurio (Hg^{2+}), plomo (Pb^{2+}), entre otros, es un problema ambiental de importancia creciente. Estos contaminantes inorgánicos se caracterizan por no ser biodegradables, ser altamente tóxicos y poseer efectos carcinogénicos, por lo que no se deben descargar directamente al medio ambiente (Cimino and Caristi, 1990; Madoni *et al*, 1996). Existen normas estrictas sobre las descargas de productos tóxicos que hacen vital el desarrollo de técnicas eficientes para la remoción de estos contaminantes de las aguas residuales. El uso de materiales adsorbentes es uno de los métodos más prometedores para la eliminación de metales pesados de aguas de desecho y recientemente han sido realizados numerosos métodos para la obtención de adsorbentes económicos y efectivos. Una de las técnicas más empleadas para la eliminación de metales pesados en efluentes líquidos es la adsorción con carbón activado, proceso que presenta el inconveniente del elevado costo para este tipo de materiales utilizados como "adsorbentes".

La biosorción de metales en soluciones acuosas es relativamente un proceso nuevo que ha sido probado, obteniendo muy buenos resultados en la remoción de estos contaminantes en efluentes industriales (Aderhold *et al*, 1996; Bailey *et al*, 1999; Basso *et al*, 2002; Ahalya *et al*, 2003; Matis *et al*, 2003; Ahmed *et al*, 2010). Sobre este aspecto se han utilizado diferentes derivados (almidón de maíz, de harina de trigo, modificados químicamente) de productos agrícolas, los cuales, en algunos casos han sido efectivos y económico para eliminar metales contaminantes de aguas residuales (Basso *et al*, 2002; Ahalya *et al*, 2003; Carletti *et al*, 2008; Ahmed *et al*, 2010).

Con respecto a esto, se ha encontrado que muchos polisacáridos y sus derivados, pueden presentar esta propiedad (adsorción), debido a que contienen grupos funcionales que son

susceptibles de ser modificados. Los adsorbentes a base de almidón han recibido particular atención, debido a un creciente interés en la síntesis de nuevos materiales que presenten esta propiedad (adsorbentes), los cuales, tienen menor costo y como ventaja adicional son biodegradables (Wing, 1974; Wing and Doane, 1976; Kim and Lim, 1999; Li *et al*, 2004; Xing *et al*, 2006; Mostafa *et al*, 2011; Wang *et al*. 2011).

Un derivado de almidón fue desarrollado por el departamento de agricultura en Peoria, Illinois, USA (Wing, 1974; Wing and Doane, 1976), resultando un secuestrador efectivo de metales; este almidón fue sustituido con ésteres de xantato, el cual puede formar quelatos con varios metales pesados en un medio acuoso. La reacción de xantación es un proceso relativamente simple y el almidón es un biopolímero barato, por lo que, la modificación puede ser producida a un bajo costo. Sin embargo, este almidón desarrolla un olor desagradable durante su almacenamiento (Wing and Doane, 1976).

Por su parte Kim y Lim, en (1999) elaboraron un almidón a base de maíz modificado por entrecruzamiento y carboximetilación, para utilizarlo como adsorbente de iones metálicos (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) en solución acuosa y reportaron que este almidón modificado es un secuestrador relativamente insoluble de metales que son contaminantes de aguas.

Debido a todo lo anterior el objetivo de este trabajo de investigación fue utilizar un método de modificación química (entrecruzamiento-carboximetilación), el cual se utilizó para modificar almidón a partir de una fuente no convencional (almidón de plátano), con la finalidad de obtener un material que presente la capacidad de adsorción de metales pesados en efluentes.

II ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Contaminación del agua

El agua constituye un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas. En nuestro planeta cubre el 75% de su superficie, pero no toda el agua se encuentra en condiciones aptas para el uso humano. El 97.5% del agua es salada, el 2.5% resultante es agua dulce distribuida en lagos, ríos, arroyos y embalses; esta mínima proporción es la que podemos utilizar con más facilidad. El agua pura es un recurso renovable; sin embargo; puede llegar a contaminarse por las actividades humanas.

De acuerdo con la definición de contaminante, la contaminación en el agua se genera por la adición de cualquier sustancia en cantidad suficiente para que cause efectos dañinos mensurables en la flora y fauna (incluido el ser humano). El agua de los mares y de los ríos ha sido usada tradicionalmente como medio de evacuación de los desechos humanos y los ciclos biológicos del agua aseguran la reabsorción de dichos desechos orgánicos reciclables. Actualmente, ya no son solamente estos desechos orgánicos los que se arrojan a los ríos y a los mares, sino cantidades mayores de desechos de productos químicos nocivos que destruyen la vida animal y vegetal acuática, y anulan o exceden la acción de las bacterias y las algas en el proceso de biodegradación de los contaminantes orgánicos y químicos de las aguas. Entre los contaminantes sólidos se encuentran arena, arcillas, ceniza, materia vegetal agrícola, grasa, plástico, madera y metales (Lembrino-Pérez *et al*, 2006). Los metales pesados son los contaminantes de interés para este proyecto, debido a todas las repercusiones tóxicas que estos implican.

2.2 Metales pesados en las aguas residuales

Se denomina metales pesados a aquellos elementos que poseen peso atómico comprendido entre 63.55 (Cobre) y 200.59 (Mercurio), y que presentan un peso específico superior a 4 (g cm^{-3}). Cabe mencionar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico, por tanto de interés minero. Desde 1970 ha crecido la preocupación por diversos efectos de los metales pesados sobre los humanos y los ecosistemas acuáticos (Viessman and Hammer, 1993; Gardea-Torresday *et al*, 1996).

Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características, si no las concentraciones en que puedan presentarse, y más importante aún, el tipo de especie química que forman en determinado medio. Como constituyentes del agua se pueden encontrar un número importante de metales pesados, aunque su cuantificación sea a niveles de ppm. En recientes años las emisiones de metales pesados ha disminuido en muchos países debido a legislaciones que mejoraron la tecnología de limpieza del agua y modificaron las actividades industriales (Bergback *et al*, 2001).

En las aguas residuales se encuentran principalmente metales como níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro y mercurio, entre otros. Los cuales, se encuentran catalogados como sustancias contaminantes que se deben considerar para fijar valores límites y evitar la contaminación del agua (Tabla 1), aunque algunos de estos son imprescindibles para el desarrollo normal de la vida biológica, por ejemplo, el crecimiento de las algas (Weblogs.madrimasd.org, 2008).

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados (NOM-001-ECOL-1996).

Tipo de ión	Concentración de iones de metales permisibles en ríos (mg/L)					
	Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Protección de vida acuática	
	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2.0	4	2.0	4.0	2.0	4.0
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20

P. D. Promedio diario

P. M. Promedio mensual

Por esta razón en normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (Publicadas en el Diario Oficial del 18 de octubre de 1996) consideran metales contaminantes del agua (en orden de importancia por su abundancia) a los siguientes elementos: aluminio, plata, cadmio, arsénico, cobre, fierro, mercurio, cobalto, vanadio, manganeso, níquel, zinc, magnesio, antimonio, cromo, selenio, titanio, berilio, estaño, boro, molibdeno, tungsteno, germanio, bismuto, plomo y telurio.

Las fuentes habituales de aguas residuales que contienen grandes cantidades de metales como el cromo, cadmio, cobre, mercurio, plomo y zinc proceden, principalmente, de limpieza de metales, recubrimientos, curados, generación de cloro, fabricación de baterías y teñidos (Sun and Shi, 1998).

Las sales solubles en agua de los metales pesados son muy tóxicas y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por algunos de sus eslabones. Al ser ingeridos por el hombre a través del agua y de los alimentos contaminados por los compuestos de mercurio, plomo o cadmio, le provocan ceguera, amnesia, raquitismo, cáncer y hasta la muerte.

Por tanto es imprescindible la remoción de los metales pesados que contaminan el agua, para que estos metales se encuentren dentro de las cantidades de los límites permisibles por las normas oficiales.

2.3 Métodos utilizados para la eliminación de iones de metales pesados de aguas residuales

Actualmente, la eliminación de metales pesados tóxicos en las aguas de desecho provenientes de diferentes industrias (químicas, farmacéuticas y alimentarias), ha recibido mucha atención, debido a que estos causan grandes problemas en la salud del ser humano y especies animales (Li *et al*, 2004).

Los metales son los únicos constituyentes de los residuos que no pueden ser fácilmente transformados por métodos químicos o térmicos; por consiguiente, deben ser, convertidos en su forma más insoluble posible, para evitar su incorporación al medio ambiente.

Actualmente diferentes técnicas y procesos son utilizados para remover estos contaminantes de las aguas residuales, por ejemplo, la precipitación química (Matlock *et al*, 2002; Wu *et al*, 2009), membrana de filtración (Yoon *et al*, 2009), electrólisis (Yang and Tsai 1998), intercambio iónico (Browski *et al*, 2004), adsorción con carbón y co-precipitación adsorción (Baccar *et al*, 2009) son ampliamente aplicados para la remoción de metales de los efluentes industriales. En muchos casos estos métodos de remoción o

recuperación no son suficientemente efectivos por sí mismos, por lo tanto son frecuentemente utilizadas las combinaciones de dos o más métodos.

La dificultad y el costo del tratamiento necesario dependen de la forma en que se encuentra el metal en el agua residual, así como de la cantidad presente. Estos sistemas para la eliminación o remoción de metales pesados se basan en el intercambio iónico y la adsorción (Castells, 2000).

2.4 El método de intercambio iónico

Consiste en una reacción reversible de los iones metálicos de la disolución, en la cual, se intercambian por ciertos iones del intercambiador. Cuando este se satura, debe de ser regenerado. Casi todos los metales pueden ser eliminados o recuperados por este procedimiento. En esencia el proceso de cambio de ión consiste en sustituir en una disolución uno o varios de sus iones (los dañinos para el medio) por otros que sean inocuos. Existen numerosas arcillas con capacidad de intercambio iónico como las montmorillonitas, zeolitas y vermiculitas (silicatos estratificados). Sin embargo, el uso más generalizado se halla en las resinas orgánicas de intercambio iónico (poliestireno, poliacrilamida y poliacrílicas). La mayor parte estas resinas son aplicadas para la retención de metales. El uso de la técnica de intercambio iónico permite obtener una disolución más concentrada de los metales, lo que facilita su posible recuperación o tratamiento (Castells, 2000).

2.5 Procesos de adsorción

La adsorción es aquella que poseen algunas sustancias para fijar en su superficie ciertas moléculas. Los adsorbentes industriales más utilizados son el carbón activado y las resinas sintéticas. Además de su aplicación en el tratamiento de aguas potables y residuales, la

adsorción se utiliza para la recuperación de ciertos productos orgánicos (fenoles, pesticidas, etc.) y metales (Weber *et al.*, 2003).

La adsorción es un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un cuerpo (adsorbente) y consiste en separar dos fases: una sólida y una fluida. El fenómeno tiene lugar gracias a fuerzas débiles del tipo de Van der Waals, de ahí la importancia de la superficie específica. El carbón activado es un material microporoso fabricado a partir de materia prima carbonácea, como la turba, madera o lignito. El proceso de adsorción desarrolla miríadas de poros de dimensiones casi atómicas en el seno del material, lo que constituye una enorme superficie específica, del orden de 2,000 m² por gramo de carbón activado. Cuando las impurezas son adsorbidas quedan atrapadas en la superficie de esta estructura formando fuertes uniones físicas con el carbón.

Los átomos de carbón existentes en la superficie interna del carbón ejercen una atracción (fuerzas de van der Waals) sobre las moléculas de los líquidos y gases circundantes. Esta es la base del mecanismo que permite al carbón activado separar uno o más componentes de una mezcla (Castells, 2000).

Sin embargo, es importante distinguir entre: adsorción de tipo físico y las de tipo químico. En las primeras (donde actúan las fuerzas de Van der Waals), las adsorciones son muy rápidas, pero hay casos llamados de quimisorción, en que las uniones superficiales solo pueden explicarse por fuerzas químicas, estas adsorciones suelen ser más lentas. Los sistemas habituales de efectuar la adsorción son por contacto agregando el adsorbente a la disolución, agitando y separando luego el adsorbente del líquido por decantación. El medio adsorbente suele ser pulverulento, actuando por percolación, método que consiste en hacer pasar el adsorbato, líquido o gas, por un lecho de adsorbente en forma granular. En el caso del carbón activado, una de las ventajas de este proceso, lo presenta la facilidad de regeneración del carbón. El carbón activado utilizado en los procesos de adsorción, alcanza un nivel de saturación, a partir del cual no adsorbe más producto. En este punto el carbón activado debe ser regenerado o desechado (Castells, 2000).

Estos métodos de remoción o recuperación de iones de metales pesados mencionados, no son lo suficientemente efectivos, y algunas veces se requiere de la combinación de dos o más métodos para garantizar la efectividad. Sin embargo, las desventajas de utilizarlos algunas veces son el alto costo de inversión y/o costo de operación, así como la disposición del residuo resultante. Por lo que en los últimos años, se ha extendido la investigación sobre el empleo de materiales de bajo costo como adsorbentes de metales pesados. En este sentido, materiales naturales disponibles en grandes cantidades o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, pueden ser utilizados con este fin. Entre los diversos polisacáridos estudiados, se ha encontrado que el almidón es una fuente medioambientalmente segura para la preparación de adsorbentes económicos y efectivos, que puedan ser utilizados en la remoción de metales presentes en aguas residuales industriales.

2.6 El almidón

El almidón es el principal polisacárido de reserva sintetizado por las plantas superiores. Es un componente importante de un gran número de productos agrícolas como los cereales (maíz, trigo, arroz), cuyo contenido de este carbohidrato es de 30 a 80 %, las leguminosas (frijol, chícharo, haba), con 25 a 50 %, los tubérculos (papa, yuca), en los que el almidón representa entre 60 y 90 %, y algunos frutos, como el plátano y el mango, que en su estado verde o inmaduro alcanzan contenidos de almidón de 70 % a 80 % en base seca, cantidad que es comparable con la que presentan algunos cereales, leguminosas y tubérculos que se han usado tradicionalmente para el aislamiento de este polisacárido (Bello-Pérez *et al*, 1999; Thomas and Atwell, 1999).

2.7 El almidón de plátano

En los países industrializados, el almidón es obtenido principalmente de cereales como el maíz, trigo, arroz o tubérculos como la papa. En México, la producción de cereales no es suficiente, para el consumo humano, alimentación animal y uso industrial, por lo que se importan millones de toneladas de estos granos. Ante esta situación, es necesario buscar otros recursos no tradicionales ricos en almidón como posibles materias primas, sustituyendo los cereales como fuente de almidón. Para México, el plátano, representa una buena alternativa dada su composición química, como recurso potencial para la obtención de almidón (Aparicio-Trapala *et al*, 2003).

El plátano representa 2,7% de los cultivos perenes en México. Los principales estados productores de plátano macho en México son Chiapas (165,650.60 Ton), Veracruz (48,291.89 Ton), Tabasco (37,996.16 Ton), Oaxaca (35,107.90 Ton), Guerrero (26,411.37 Ton), Jalisco (8,772.00 Ton), Michoacán (6,998.80 Ton), Nayarit (6,192.83 Ton), Colima (5,218.06 Ton), Puebla (2,549.00 Ton) y Campeche (178 Ton) (SIAP-SAGARPA, 2010).

El plátano es un fruto climatérico, lo que significa que una vez que se corta del árbol, inicia un proceso de maduración acelerado, ocasionando que cada año se pierda de 30 a 50 % de la cosecha (Weber *et al*, 2003), por lo que se deben buscar alternativas tecnológicas para diversificar su uso y aprovechamiento. Algunos estudios sobre el aislamiento del almidón de plátano a nivel laboratorio y su caracterización, han sugerido que dicho almidón puede tener características fisicoquímicas, funcionales y de biodisponibilidad interesantes (Bello-Pérez *et al*, 1999; Bello-Pérez *et al*, 1998; Faisant *et al*, 1995).

Flores-Gorosquera *et al* 2004 desarrollaron la metodología para realizar el aislamiento de almidón a partir del plátano a nivel planta piloto. Estos autores obtuvieron un rendimiento de hasta 71 % y un almidón con una pureza de 93%. Lo cual lleva al posible de uso y aprovechamiento de este fruto en estado inmaduro debido a que podría ser diversificado su uso y aplicación.

La funcionalidad de los almidones es dependiente de la proporción de sus componentes (amilosa y amilopectina), tamaño molecular y estructura, las propiedades de los gránulos de almidón y su composición química (lípidos y proteínas) (Zamudio-Flores *et al.*, 2010)

Tabla 2. Composición química del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca L.*)^a

Determinación química	Contenido (%)
Lípidos	1.85 ± 0.11
Proteínas ^b	2.06 ± 0.15
Cenizas	1.89 ± 0.12
Humedad	8.30 ± 1.70
Almidón total	91.20 ± 1.20

^aPromedio de cinco repeticiones ± desviación estándar Zamudio-Flores *et al.*, 2010

^bN x 5.85

Los gránulos de almidón de plátano son de forma ovoide y miden de 10 a 40 µm y pertenecen al grupo de gránulos grandes según la clasificación realizada por Lindeboon *et al.*, 2004. Se ha reportado que los gránulos pequeños pueden absorber una mayor cantidad de agua que los gránulos grandes debido a la mayor área de contacto (Paredes-López *et al.*, 1989). Esto es muy importante debido a que esto representa una ventaja de uso para modificar el almidón y utilizarlos como adsorbentes de metales pesados en solución acuosa.

2.8 Estructura química del almidón

El almidón está organizado en partículas denominadas gránulos cuya morfología, composición química y estructura supermolecular (arreglo relativo de las moléculas en

estado sólido) son características de cada especie (Guzmán-Maldonado and Paredes-López, 1995). Químicamente el almidón consiste de dos polímeros de diferente estructura, amilosa y amilopectina. Las cantidades relativas de estos dos polímeros y su organización física dentro de la estructura granular, le confieren propiedades fisicoquímicas y funcionales características de cada almidón (Bello-Pérez, 1995).

2.8.1 Amilosa

La amilosa es un polímero esencialmente lineal, formado por unidades de D- glucopiranosas unidas por enlaces α (1- 4) (Figura 1); sin embargo, se ha demostrado la presencia de algunas ramificaciones las cuales estas unidas por enlaces α (1- 6) (Thomas and Atwell, 1999). Dichas ramificaciones se encuentran de manera espaciada e infrecuente, lo que permite observar que se comporte como un polímero lineal (Lineback and Rasper, 1988).

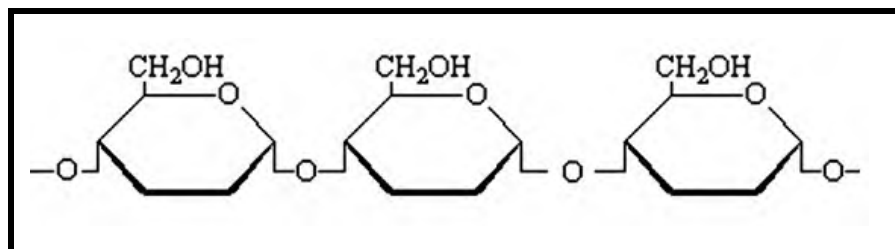


Figura 1. Estructura química de la amilosa (Campos, 2002).

La molécula de amilosa presenta en el espacio una forma helicoidal, (con 6 moléculas de glucosa por giro), que se debe al acoplamiento axial-ecuatorial de las unidades de glucosa, generando un interior hidrofóbico/lipofílico que contiene solamente átomos de hidrógeno, colocándose en el exterior del espiral los grupos hidroxilos (BeMiller and Whistler, 1996).

La amilosa tiene una masa molar de aproximadamente 1×10^5 a 1×10^6 Da, aproximadamente un grado de polimerización (GP, número de unidades de glucosa que se

encuentran unidas en una cadena) de 324-4920 con alrededor de entre 9 a 20 puntos de ramificación, equivalentes de 3 a 11 cadenas por molécula (MacAllister, 1979; Tester, *et al*, 2004).

2.8.2 Amilopectina

La amilopectina es un polímero compuesto por la unión de unidades de α -D-glucopiranososa mediante enlaces α (1-4), y puntos de ramificación con uniones α (1-6), cada 20 a 25 unidades (Figura 2).

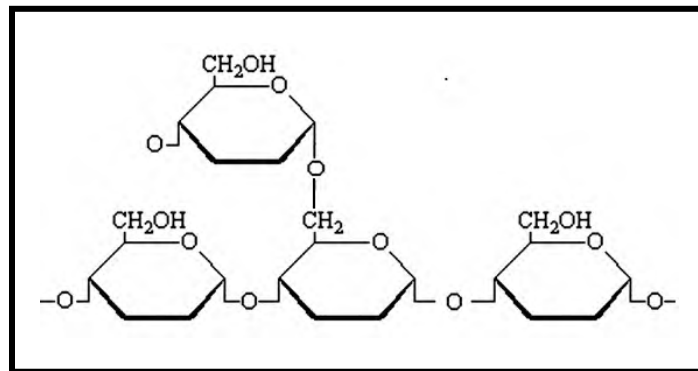


Figura 2. Estructura química de la Amilopectina (Campos, 2002).

La amilopectina es una molécula mayor que la amilosa con una masa molar de 1×10^7 a 1×10^9 Da, estas variaciones dependen del origen botánico, así como de las condiciones de separación de la amilosa y la amilopectina (Gallant and Bouchet, 1986; Bello-Pérez, 2002).

Esta molécula es altamente ramificada y además de los enlaces α (1-4) que representan de un 92-96%, están presentes enlaces α (1-6), (del 4-5% de los enlaces glucosídicos). El GP está en un intervalo de 9600 a 15900. Las ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15-25 unidades de glucosa. Hay tres tipos de cadenas que pueden ser distinguidas en una molécula de amilopectina: cadenas cortas denominadas A con un GP de 14-18 residuos de glucosa, organizadas en una estructura de *cluster*; cadenas interiores largas llamadas B

(GP = 45-55), y una cadena denominada C, con un GP mayor de 60, que posee el extremo reductor (Manners, 1989). Estas difieren en el empaquetamiento de la doble hélice de la estructura (Singh *et al.*, 2007).

2.9 Cristalinidad del almidón

Los gránulos de almidón están formados por regiones cristalinas y amorfas, mostrando una “Cruz de Malta” cuando son observados bajo luz polarizada (Katz, 1993). Este fenómeno es conocido como birrefringencia, el cual indica que existe un alto grado de orientación molecular dentro del gránulo, sin referencia a ninguna forma cristalina. La región cristalina está formada por cadenas de racimos de la amilopectina, mientras que la región amorfa está formada por los puntos ramificados de la amilopectina y por la amilosa. La región cristalina ha sido la más estudiada y es consecuentemente la más entendida. La estructura del gránulo del almidón y el arreglo de sus componentes en diferentes niveles de organización, permite explicar las propiedades fisicoquímicas y funcionales, de los diferentes almidones.

El almidón (principalmente las cadenas externas de la amilopectina) forma dobles hélices, con modelos de estructura ordenada que son entidades cristalinas, presentando dos tipos de patrones de difracción de rayos X: el tipo A, tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos $2\theta = 15$, y 23 , este patrón es típico de los almidones de cereales. El tipo B, tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos $2\theta = 5.6$, 15 y 24 , se ha encontrado en almidones de tubérculos y altos en amilosa. Actualmente se considera un tercer tipo C, que es una mezcla de los tipos A y B (Figura 3), pero con más inclinación a la del tipo A (Tester *et al.*, 2004).

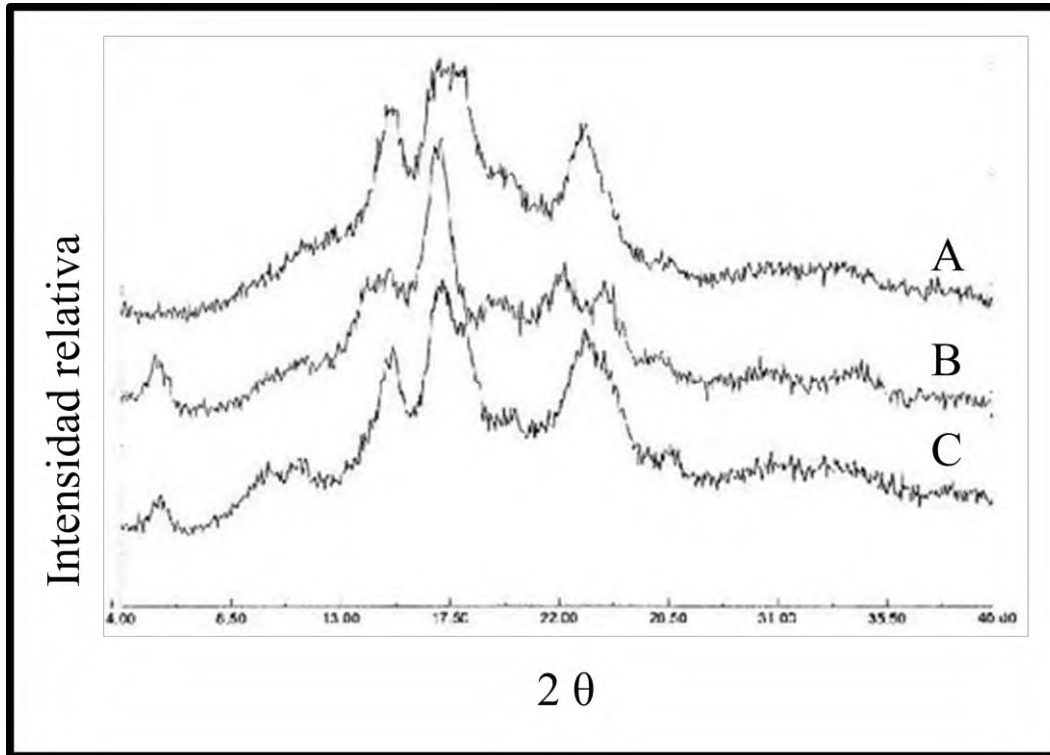


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de almidones: Tipo A, B y C. (Bogacheva *et al.*, 1999)

El arreglo de estas dobles hélices dentro de la estructura polimórfica tipo A, es relativamente compacta, con un bajo contenido de agua (4 a 8 moléculas de agua por hélice, es imposible removerlas sin una completa destrucción de la estructura cristalina) proporcionando una celda unitaria monoclinica. El polimorfismo tipo B tiene su estructura más abierta, por lo tanto hay mayor contenido de agua, haciéndola una hélice hidratada (36 moléculas de agua por hélice) con una celda unitaria del tipo hexagonal (Pérez and Imberty 2000).

2.10 Modificación química del almidón

El almidón y sus derivados son materiales económicos y seguros para la preparación de adsorbentes, que pueden ser utilizados para eliminar contaminantes presentes en el agua, debido a sus características particulares (abundante, renovable y biodegradable) y propiedades como estabilidad química y alta reactividad, como resultado de la presencia de grupos hidroxilo químicamente reactivos en la cadena polimérica. Sin embargo, es sabido que la naturaleza hidrofílica del almidón es el mayor obstáculo que limita seriamente el desarrollo de materiales a partir de este polisacárido. La modificación química ha sido propuesta como una vía para resolver este problema y producir materiales resistentes al agua. Las modificaciones consideran la introducción de alteraciones en la estructura del almidón, de tal manera que su comportamiento sea predecible y controlable.

Por lo tanto, los derivados de almidón modificados son el producto del rompimiento de enlaces glucosídicos (modificación ácida), formación de nuevos grupos funcionales (formación de grupos carbonilo durante la oxidación) o sustitución de grupos radicales libres (por eterificación, esterificación o enlazamiento de cadenas moleculares por reacciones de entrecruzamiento) (Thomas and Atwell, 1999). La modificación química se realiza generalmente en un medio acuoso. El tipo más común de modificación de almidón en los Estados Unidos, es el tratamiento de almidón nativo con pequeñas cantidades de reactivos químicos aprobados por el Code of Federal Regulation (Code of Federal Regulations, 1995).

La modificación química cambia las propiedades funcionales del almidón. La química de este proceso involucra primariamente reacciones asociadas con los grupos hidroxilo del polímero de almidón unido al C-2, C-3 y C-6 (Bello-Pérez, 1998). La derivación vía formación de éter o éster, el entrecruzamiento, la oxidación de los grupos carbonilos o carboxilos y la hidrólisis de los enlaces glucosídicos, son algunos de los principales mecanismos de la modificación química (Light, 1990) (Figura 4).

Según Light, 1990; Wurzburg y Szymanski, 1970 y Thomas y Atwell 1999, las modificaciones químicas se dividen en:

Métodos de derivación: entrecruzamiento, estabilización y la adición de grupos funcionales.

Métodos de conversión: hidrólisis, oxidación y conversión enzimática.

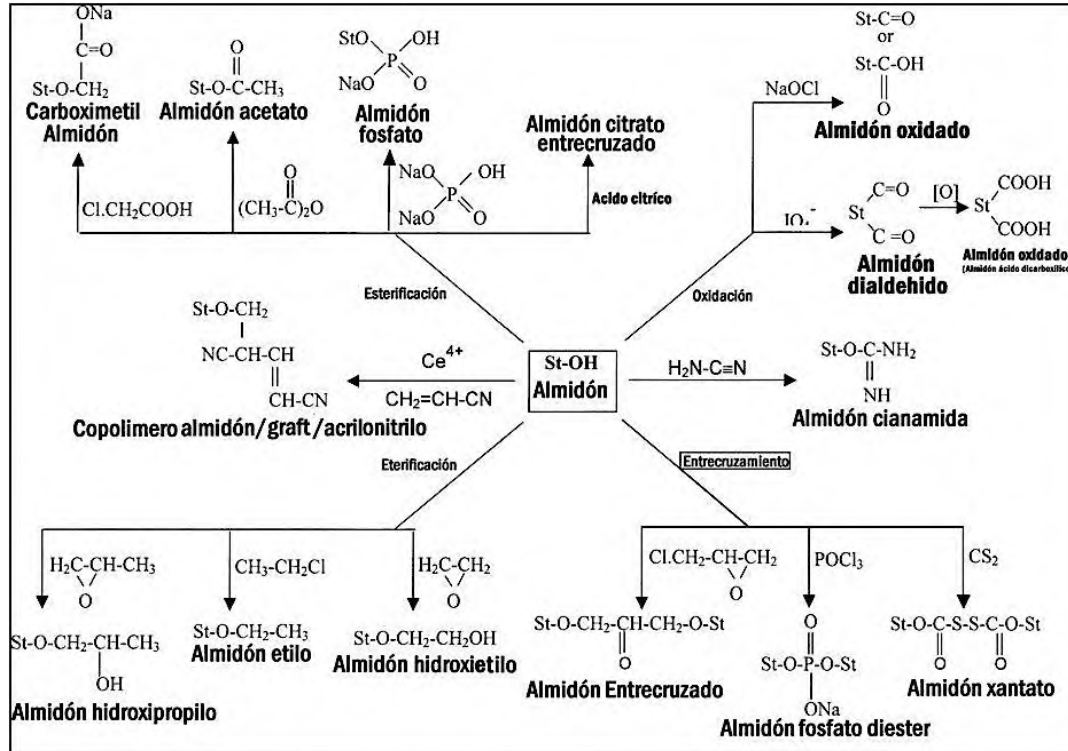


Figura 4. Métodos de modificación química del almidón (Wurzburg and Szymanski 1970).

Generalmente la modificación del almidón se expresa por el grado de sustitución (GS), que está dado por la característica del grupo sustituto (acetato o fosfato) que reacciona con el grupo hidroxilo de la unidad *D*-glucopiranosil, así también se emplea la sustitución molar (SM) cuando el grupo sustituto reacciona con el reactivo dando como resultado un polímero sustituido y/o modificado (Thomas and Atwell, 1999). Los almidones nativos pueden ser modificados por razones como su abundancia y su disponibilidad, porque que son más económicos y por proveer atributos funcionales a los productos donde son usados

y que no les son conferidos por los almidones nativos (Light, 1990; Thomas and Atwell, 1999).

El uso industrial de almidones químicamente modificados es numeroso, en particular, materiales a base de almidones entrecruzados (geles, perlas, polímeros, películas, composites, y redes hidrofílicas). Estos almidones modificados son ampliamente utilizados en las investigaciones médicas y farmacéuticas (transporte de moléculas, excipientes e hidrogeles), en la industria alimentaria (como aditivos, espesantes y retenedores de aromas) y en otros campos, como son el tratamiento de aguas residuales (como adsorbentes para decolorar, quelación de contaminantes o extracción de metales). El entrecruzamiento de almidones es el método más común en la química de polisacáridos. Cuando el almidón es tratado con reactivos multifuncionales, se obtiene un almidón entrecruzado (Zheng, 1999).

2.11 Entrecruzamiento del almidón

En general, para la preparación de almidones entrecruzados, los gránulos nativos son mezclados en un sistema acuoso, con reactivos capaces de reaccionar con al menos dos de los grupos hidroxilos de las moléculas vecinas (C-2, C-3 ó C-6) (Wurzburg and Szymanski, 1970, Rutenberg and Solarek, 1984). El tratamiento por entrecruzamiento, es realizado para introducir enlaces covalentes intra e intermoleculares en el gránulo de almidón, esto estabiliza y refuerza el gránulo (Acquarone and Rao, 2003). Estos enlaces refuerzan las interacciones por puente de hidrógeno entre las moléculas del almidón, manteniendo las cadenas fijas en el espacio de manera que no puedan interactuar fuertemente. Como consecuencia, el entrecruzamiento produce gránulos de almidón con un aumento en la resistencia a altas temperaturas, a la acidez y otras variaciones de procesamiento, esto permite mejorar sus propiedades de textura, adicionalmente el entrecruzamiento disminuye la ruptura del gránulo y la viscosidad. El tipo de reactivo utilizado y las condiciones de entrecruzamiento, determinan la proporción de enlaces del tipo mono y di (enlaces esteres con agentes a base de fósforo y glicerol con epíclorhidrina) debidos al mecanismo de

reacción de entrecruzamiento y la disponibilidad de los grupos hidroxilos en el almidón (Koch, 1982).

2.11.1 Entrecruzamiento con epiclorohidrina (EPI)

La epiclorohidrina es un oxirano derivado del 3-cloro-1-propeno y comúnmente se le conoce como epiclorohidrina (1-cloro-2,3-epoxipropeno). Tiene una facilidad para reaccionar con nucleófilos, incluyendo a los nucleófilos biológico.

Cuando el anillo de oxirano se abre por el ataque de un nucleófilo, el ion alcóxido que se forma desplaza al ion cloruro intermolecularmente dando un nuevo oxirano, este anillo a su vez se abre con otra reacción de sustitución nucleofílica (Ege, 2003).

El mecanismo de reacción de EPI con el almidón, se lleva a cabo sobre una serie de pasos. Con epiclorohidrina, una reacción multifuncional puede proceder por lo que una o dos moléculas de EPI son consumidas para formar un solo entrecruzamiento (Figura 5).

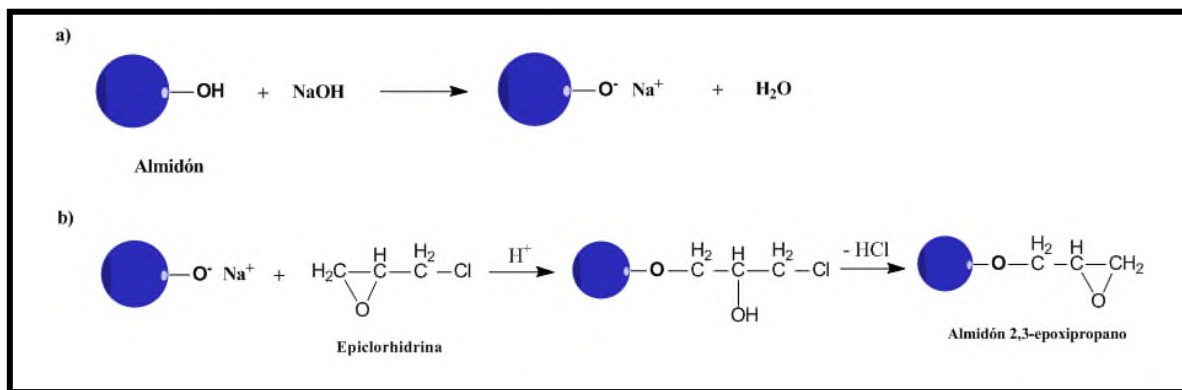


Figura 5. Reacción de entrecruzamiento del almidón con epiclorohidrina (EPI) (Dumitrio 2004).

Es importante mencionar que sin importar el agente entrecruzante, los di éster y los di glicerol representan los entrecruzamientos en la molécula de almidón (Kerr and Cleveland, 1957).

En reacciones bajo condiciones heterogéneas, en las cuales puede existir una alta relación almidón-epiclorhidrina, el principal producto formado es el di almidón glicerol (Figura 6).

Sin embargo, bajo condiciones homogéneas, el compuesto intermediario que se forma por la unión del sodio con el almidón puede sufrir una reacción de sustitución abriendo el anillo del epóxido por efecto del -OH para formar el mono almidón glicerol (Figura 6).

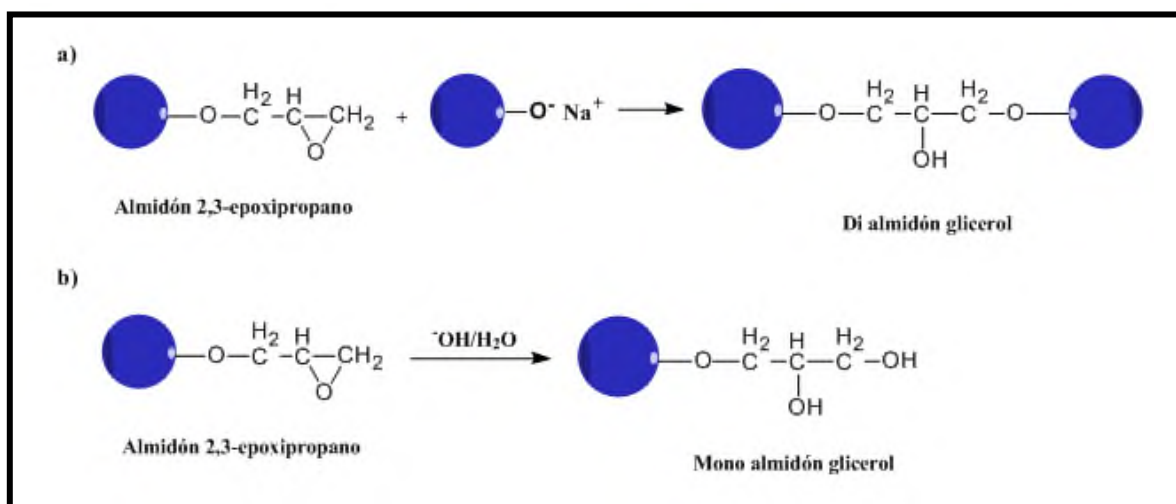


Figura 6. Formación del Di almidón glicerol y Mono almidón glicerol. (Jyothi *et al.*, 2006)

2.12 Carboximetilación del almidón

La carboximetilación, produce un almidón modificado, con propiedades únicas debido a la presencia de grupos funcionales cargados negativamente (CH_2COO^-). El carboximetil almidón (CMS) es producido, por eterificación del almidón con mono cloroacetato de sodio ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) en presencia de álcali.

El primer paso de la carboximetilación es una alcalización (Figura 7a), donde grupos hidroxilos de las moléculas de almidón (OH) son activados y transformados a formas alcóxidas más reactivas (almidón-O⁻) y la eterificación toma lugar en el segundo paso, para finalmente obtener un carboximetil almidón (Figura 7b).

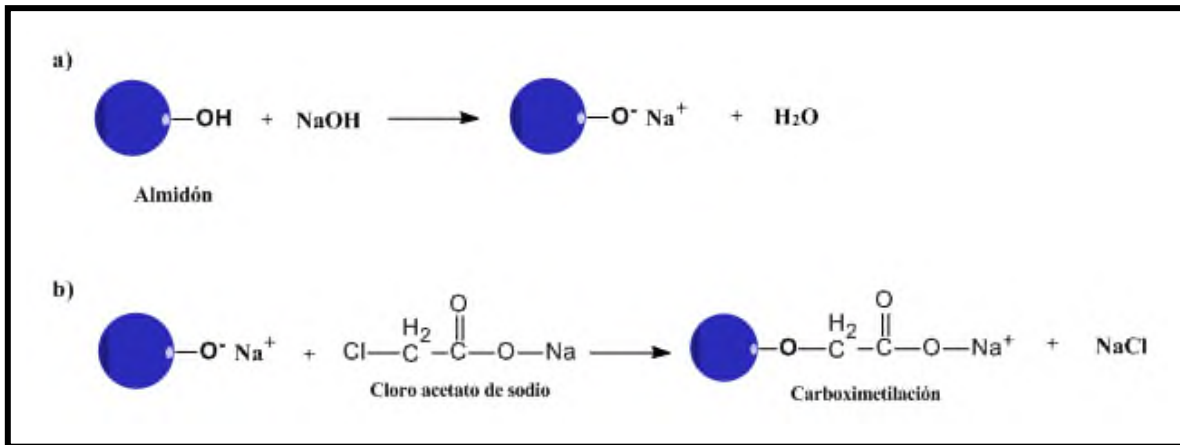


Figura 7. Reacción de Carboximetilación del Almidón (a) Alcalización, (b) Eterificación.
(Qiu and He, 1999).

Las propiedades del carboximetil almidón (CMS) son determinadas por el grado de sustitución (el número promedio de grupos carboximetilos por unidad de anhidroglucosa) (Heinze, 1999). En general, la modificación del almidón se expresa por el grado de sustitución (GS) que es cuando el grupo sustituto (acetato o fosfato) reacciona con el grupo hidroxilo de la unidad D-glucopiranosil (Thomas and Atwell, 1999).

También pueden obtenerse almidones carboximetilados utilizando derivados de almidón (almidón entrecruzado), obteniéndose un material denominado almidón entrecruzado carboximetilado (Figura 8), que ha sido utilizado para remover metales pesados presentes en algunos efluentes (Kim and Lim, 1999).

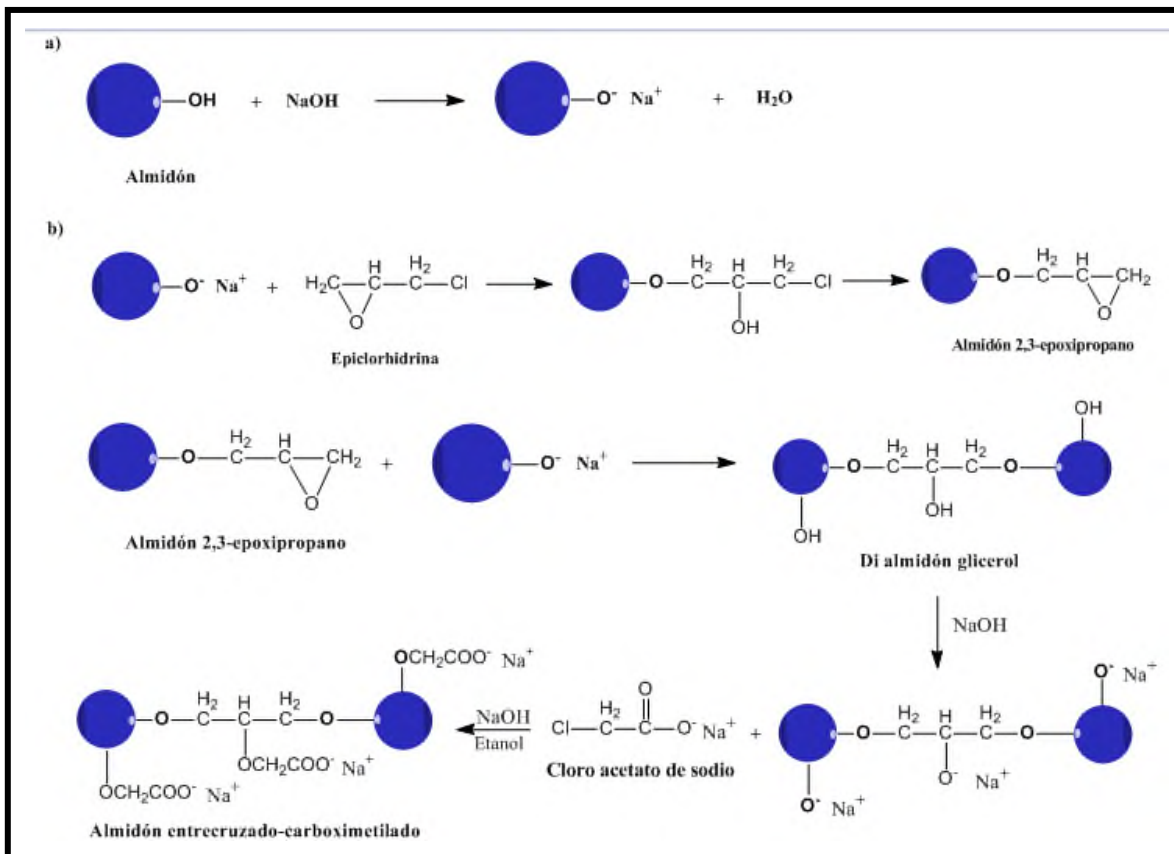


Figura 8. Reacciones de entrecruzamiento y carboximetilación del Almidón. (Dumitrio, 2004; Heinze *et al.*, 1999)

III ANTECEDENTES

Actualmente sobre esta temática, se han realizado investigaciones sobre la aplicación de algunos almidones modificados como “secuestradores” de metales pesados en solución acuosa, mediante diferentes modificaciones químicas con el fin de solucionar este tipo de problemática de contaminación (Xing *et al*, 2006; Mostafa *et al*, 2011; Wang *et al*, 2011)

Xing *et al*, (2006), realizaron un entrecruzamiento del almidón de maíz con epíclorhidrina y sustitución de grupos funcionales mediante eterificaciones con cloruro de 2,3-epoxipropil trimetilamonio y anhídrido maleico, con el objetivo de evaluar la capacidad de remoción de iones de cromo (IV) en aguas residuales provenientes de industrias, en las cuales este tipo de metales son utilizados en su proceso de producción y/o manufactura. Los resultados de FTIR para el almidón modificado, mostraron señales importantes (1730 y 1480 cm^{-1} respectivamente) que corresponden a las vibraciones de los ácidos carboxílicos del grupo maleato y enlaces C-N de grupos catiónicos de amonio cuaternario. La morfología del almidón resultante también fue alterada en comparación con el almidón nativo, presentando daños en la superficie debido al proceso de modificación. El almidón modificado presentó la capacidad para remoción de iones de cromo (IV) de 33.3 mg/g, estos autores sugieren que a medida que incrementa el grado de sustitución, incrementa también la capacidad de absorción.

Por otro lado Mostafa *et al*, (2011) estudiaron la modificación química (entrecruzamiento con epíclorhidrina) de un almidón comercial pregelificado (Marca: Cairo Company for Starch and Glucose) y copolimerizado con diferentes cantidades de 2-(Dimetilaminoetil)-metacrilato. El almidón modificado fue utilizado para evaluar la capacidad de remoción de iones de Cu (II) en solución acuosa y cuantificada por espectrometría de absorción atómica.

Estos investigadores encontraron la formación de un complejo característico (polímeros metálico) reportando una secuencia de remoción de metales ($\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$), que depende de las características del ión metálico (tamaño atómico, densidad y reactividad).

Wang *et al.*, (2011) realizó un estudio de la modificación química (entrecruzamiento y carboximetilación) de almidón de maíz con epíclorhidrina y cloroacetato de sodio. En donde fue evaluada la capacidad del almidón modificado para adsorber iones metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , y Cd^{2+}) en solución acuosa. Como resultado se verificó el éxito de la sustitución de grupos carboximetil utilizando espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), encontrando señales de bandas en 1600 y 1420 cm^{-1} , los cuales son atribuidos a los grupos carboxilatos; también fue encontrada una reducción de la banda en 3410 cm^{-1} hasta 20 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H en el almidón modificado, indicando con esto una hidratación en la estructura de este almidón, provocada por la adición de grupos carboxilatos a la estructura del almidón. La capacidad de adsorción del almidón modificado se realizó mediante espectrometría de emisión atómica y los resultados demostraron que la secuencia de remoción de iones metálicos fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ debido a la afinidad de los grupos funcionales con el ión metálico y fuerza con la cual, los iones se unen en la estructura polidentada del almidón modificado.

Recientemente Vergara-Méndez, (2012) realizó un estudio sobre la modificación dual (entrecruzamiento-carboximetilación) de almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) en proceso continuo con epíclorhidrina y cloroacetato de sodio. Evaluando las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales del almidón modificado. El grado de sustitución (GS) de grupos carboximetilos obtenido fue 0.168. La sustitución de grupos carboximetilos fue identificada mediante FTIR, con la presencia de señales en 1426 cm^{-1} , que corresponden a la presencia de grupos carboxilos. Corroborando la presencia de estos grupos funcionales con resonancia magnética nuclear ($^{13}\text{CRMN}$), los espectros presentaron picos característicos a 100.7 ppm correspondiente al entrecruzamiento y 176.77 ppm correspondiente al efecto de carboximetilación. Las propiedades térmicas del almidón

modificado también fueron afectadas, observándose un aumento en la temperatura de gelatinización.

Estos estudios antes mencionados ponen de manifiesto el gran potencial de algunos almidones modificados, para la absorción de metales pesados en aguas residuales. Puesto que algunas características proporcionadas por la modificación dual (entrecruzamiento-carboximetilación), confieren a este tipo de biopolímeros la capacidad o función para interaccionar con iones metálicos, para su posible uso como un material secuestrador de metales pesados en soluciones acuosas.

IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los metales pesados son importantes contaminantes de algunos efluentes (ríos, arroyos, etc.), debido a su toxicidad y no biodegradabilidad. Hoy en día, se han convertido en uno de los problemas ambientales más importantes. Los métodos utilizados para la eliminación de metales pesados, como son precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, etc., los cuales resultan demasiado costosos y en algunos casos se generan más residuos peligrosos que son difíciles de confinar, por tal razón, actualmente se buscan métodos más efectivos para la eliminación de estos iones de metales tóxicos, procurando que el residuo de estos métodos no genere mayor contaminación. Algunas investigaciones han sido dirigidas al estudio de esta temática, en algunas se propone el uso de materiales y procesos poco convencionales, que combinen de manera óptima costos y efectividad. Con respecto a esto, diversos polisacáridos naturales y sus derivados se han utilizado, algunos de los cuales, contienen uno o varios grupos funcionales con potencial para la remoción de este tipo de contaminantes (iones metálicos), lo que actualmente ha dejado de manifiesto el futuro prometedor para el desarrollo de tecnologías sustentables utilizadas para este fin particular.

V JUSTIFICACIÓN

El almidón y sus derivados son materiales económicos y seguros para la preparación de adsorbentes, que pueden ser utilizados para eliminar contaminantes (metales) presentes en aguas residuales, debido a sus características particulares (abundante, renovable y biodegradable) y propiedades como estabilidad química y alta reactividad, los almidones representan una materia prima muy importante que puede ser utilizada para el desarrollo de nuevas tecnologías limpias, destinadas a subsanar este tipo de problemática. Actualmente existen diferentes fuentes para la obtención del almidón (maíz, papa, yuca, etc.). Sin embargo, se buscan nuevas fuentes alternas para cubrir esta necesidad. Una de estas fuentes no convencionales para el aislamiento de almidón es el plátano, el cual en estado verde o inmaduro presenta hasta un 70% de almidón en base seca, por lo que en este estudio se propone utilizarlo como materia prima para modificarlo químicamente y así obtener un adsorbente capaz de remover metales pesados presentes en aguas residuales procedentes de la industria o ríos ya contaminados. El plátano es uno de los frutos predominantes encontrados en la Región del Papaloapan, su cultivo se extiende por toda la región y se comercializa a nivel nacional e internacional. Debido a lo antes mencionado, el aislamiento del almidón a partir de plátano y la modificación química dual se realizó con el fin de obtener un material que es utilizado como adsorbente en aguas contaminadas con metales pesados. Esto brindaría una alternativa económica y rentable para el uso directo de estos materiales en ríos o efluentes contaminados procedentes de las industrias. Representando nuevas fuentes de trabajo y desarrollo para los habitantes de esta región (Tuxtepec).

VI HIPÓTESIS

La modificación química dual entrecruzamiento-carboximetilación del almidón de plátano permitirá obtener un material con grupos funcionales carboxilatos que darán la funcionalidad a este polímero para que pueda ser utilizado como agente quelante en la formación de complejos de coordinación con metales pesados que puedan ser utilizados para el tratamiento de aguas residuales.

VII OBJETIVOS

7.1 Objetivo general

Obtener un material adsorbente de metales pesados a partir de almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) mediante un mecanismo químico dual (entrecruzamiento-carboximetilación) y evaluar el efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y estructurales del material obtenido.

7.2 Objetivos específicos

- Modificar químicamente y de forma dual el almidón de plátano con epíclorhidrina y cloroacetato de sodio.
- Determinar el grado de sustitución de grupos carboximetilos del almidón modificado.
- Caracterizar al almidón entrecruzado-carboximetilado morfológica, térmica y estructuralmente.
- Determinar la capacidad de adsorción de metales (Cd y Zn) en solución acuosa del almidón modificado dualmente.

VIII METODOLOGÍA

8.1 Aislamiento del almidón

El almidón nativo fue aislado a nivel planta piloto por el método propuesto por Flores-Gorosquera *et al.*, (2004) con algunas modificaciones. Los plátanos se pelaron y cortaron en trozos de 5 a 6 cm³ (100 Kg de fruto en estado verde), inmediatamente después fueron sumergidos en una solución de ácido cítrico (3 g/L). Posteriormente fueron molidos en una licuadora tipo industrial, a velocidad baja (600 g de fruto/ L de solución) durante 2 min. El homogenizado se tamizó consecutivamente en mallas de 40, 100 y 200 U.S. hasta que el agua del lavado fue clara. El residuo del tamizado de la última malla se dejó en reposo durante 8 h a 4 °C, una vez transcurrido este tiempo el exceso de agua se drenó y posteriormente fue lavado con agua destilada, este proceso se repitió tres veces para eliminar el exceso de ácido cítrico y pigmentos solubles del almidón. Finalmente se obtuvo una pasta con muy poca humedad, la cual fue extendida en charolas de aluminio y llevadas a un horno de secado por 48 h a 50 °C después de este proceso fue molido y tamizado en la malla 100 US y almacenado para su caracterización.

8.2 Modificación química del almidón

8.2.1 Entrecruzamiento con epíclorhidrina

Para la primera etapa de la modificación química del almidón con epíclorhidrina se utilizó el método propuesto por Wang *et al.*, (2011) con algunas modificaciones. Para esto se pesaron 100 g de almidón nativo en base seca y se dispersaron en 166.66 mL de una solución 3 N de hidróxido de sodio/etanol al 85% (v/v) dentro de un matraz balón de tres cuellos de 1000 mL. Estas condiciones alcalinas se mantuvieron durante todo el proceso de

modificación. Enseguida se adicionaron 40 μ L de epiclorhidrina y se dejó reaccionar agitando constantemente durante 70 min a una temperatura de 35 °C empleando un agitador magnético en forma de balón.

8.2.2 Carboximetilación del almidón entrecruzado con cloroacetato de sodio

La segunda etapa correspondiente a la modificación química con cloroacetato de sodio se llevó a cabo después de terminar los 70 min de reacción. Transcurrido este tiempo se agregaron 166.66 mL más de solución 3 N de hidróxido de sodio/ etanol al 85%, enseguida se adicionaron 40 g de cloroacetato de sodio y 100 mL de etanol al 85%. La dispersión se agitó a 40 °C durante 3 horas, empleando un agitador magnético en forma de balón. El producto se filtró con ayuda de un papel Watman No. 41, se hicieron lavados con etanol y posteriormente fue secado durante 24 h a 80 °C (Wang *et al*, 2011).

8.3 Determinación del grado de sustitución de grupos carboximetilos

Para la determinación del grado de sustitución (DS), fueron pesados 3 g de almidón entrecruzado-carboximetilado (AEC) en base seca y dispersados en 20 mL de agua desionizada ajustando a pH 2 con HCl 1N, la dispersión se mantuvo en agitación constante durante 10 min para convertir grupos carboxílicos ionizados a su forma de ácidos libres. Posteriormente, el almidón fue filtrado con ayuda de un papel Watman No. 41 y lavado con agua desionizada (40 mL). Después de este proceso, la muestra (AEC) fue gelatinizada a baño maría con 40 mL de agua destilada a temperatura de ebullición por 30 min. Los grupos carboximetilos fueron titulados con una solución de NaOH 0.1 N estandarizada. El almidón entrecruzado previo a su carboximetilación fue utilizado como blanco o control (AACC, 2000). El DS fue calculado siguiendo la ecuación [1] descrita por Rutenberg y Solarek, 1984.

$$GS = \frac{0.162 (A \times N)/ W}{1 - [0.015(A \times N)/W]} \quad [1]$$

Donde:

A = mL de NaOH gastados

N = Normalidad del NaOH

W= Peso de la muestra

8.4 Estudios moleculares del almidón de plátano nativo y modificado

8.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica empleada principalmente en la elucidación de grupos funcionales presentes en las estructuras moleculares. Esta técnica se basa en las diferentes absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula, con el espectro de infrarrojo se puede identificar el grupo funcional de un compuesto y por medio de una comparación con espectros de referencia o una base de datos se puede elucidar su estructura (alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula. Esta técnica fue utilizada para verificar la modificación química del almidón.

Los estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier e interferómetro DYNASCAN, Perkin Elmer, modelo *Spectrum 100* serie 82085. Los espectros fueron obtenidos en una resolución de 16 scans, en el rango de 4000-515 cm^{-1} .

8.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

El fenómeno de difracción ocurre cuando un haz de rayos X interacciona con un cuerpo cristalino, con estructuras atómicas repetidas, en las que la distancia de los espacios interatómicos son aproximadamente iguales a los de la longitud de onda del rayo incidente. Siendo los almidones cuerpos semicristalinos, tienen la capacidad de difractar los rayos X, permitiendo así obtener información de su estructura.

Las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente y posteriormente fueron analizadas. Una cantidad de almidón fue colocado sobre el portamuestra del difractómetro de Rayos X, modelo *D8 ADVANCE*, serie H-X-L4-102, con un generador de radiación de Cu-K α con filtro de Ni y rejilla de 2 mm, se corrieron en ángulo 2θ de 5 a 40° con una velocidad de barrido de 60 °/s y con una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. El porcentaje de cristalinidad (% C) fue determinado del difractograma, calculando el área correspondiente de los picos cristalinos (A_p) entre el área total bajo la curva (halo amorfo y cristalino) (A_t) menos el ruido del instrumento (N) de acuerdo a la ecuación [2]:

$$\%C = \frac{A_p}{A_t - N} \quad [2]$$

Donde:

A_p = Área correspondiente de los picos cristalinos

A_t = Área total bajo la curva (halo amorfo y cristalino)

N = Ruido del instrumento

8.5 Estudios térmicos del almidón de plátano nativo y modificado

8.5.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, como por ejemplo la fusión. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos del almidón nativo y modificado (AEC) se realizaron con un equipo Perkin Elmer STA 6000, el cual provee medidas continuas del peso de la muestra a un intervalo de temperatura. Se pesaron aproximadamente 12 mg de muestra, los cuales se calentaron de 30 °C hasta 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min con nitrógeno circulante.

8.6 Estudio morfológico del almidón nativo y modificado

8.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido es una técnica muy utilizada que provee mayor perspectiva sobre morfología y/o área superficial del granulo de almidón. La microestructura del AN y AEC fue examinada con un microscopio electrónico de barrido marca: Philips, modelo XL30 ESEM con una microsonda de análisis químico elemental EDS. Las muestras (AN y AEC) fueron colocadas sobre portamuestras de aluminio de 12

mm de diámetro, tipo PIN, previamente depositadas sobre la cinta conductora de carbón de doble cara y adhesiva de plata coloidal. Posteriormente fueron colocadas en la cámara de vacío (Denton Vacuum) para eliminar el exceso de humedad y fueron analizadas.

8.7 Estudio de la capacidad de adsorción de iones de metales pesados en solución acuosa

8.7.1 Capacidad de adsorción de metales en solución acuosa del almidón modificado dualmente

Una solución acuosa a pH 2, 4, 5, 6 y 8 fue preparada por triplicado con una concentración inicial de 200 µg/L de iones cadmio (Cd²⁺) y zinc (Zn²⁺). Se adicionó 0.5 g de almidón entrecruzado-carboximetilado en 25 mL de cada solución y se agitó durante 20 min. El complejo almidón-metal fue eliminado por filtración y pesado para conocer el porcentaje de AEC recuperado después del tratamiento, y la solución de filtrado fue utilizada para analizar los residuos metálicos de acuerdo al método descrito en (APHA, 1989), llevando a cabo un tratamiento de limpieza con HNO₃ al 20 % para todo el material de laboratorio antes de ser utilizado.

El porcentaje de retención R de los iones de metales fue calculado mediante la ecuación [3]:

$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_o}\right) \times 100 \quad [3]$$

Donde:

C_o = Concentración inicial de la solución

C_f = Concentración final de la solución después del filtrado

Para el análisis de la concentración de iones metálicos residuales, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica, modelo Analyst 400, acoplado a un horno de grafito modelo HGA-900 y un automuestreador modelo AS-800, todos marca Perkin Elmer, controlados vía computadora a través del software WINLAB 32 versión 6.5.0.0266. La cantidad de metales pesados se comparó con la Norma Oficial Mexicana (NOM-ECOL-001-1996).

IX RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 Grado de sustitución del almidón entrecruzado-carboximetilado

El grado de sustitución (GS) de grupos carboxilos presentes en la muestra de almidón entrecruzado-carboximetilado (AEC) fue de 0.258, este resultado es más alto en comparación con lo reportado por Vergara-Méndez, 2012, quién presentó un valor para el GS de 0.168 en almidón de plátano modificado dualmente entrecruzado-carboximetilado con epíclorhidrina y cloroacetato de sodio. Estas diferencias en el GS son debidas al proceso de modificación química, ya que a pesar de que fue utilizado el mismo método de modificación se realizaron algunos cambios para encontrar las mejores condiciones del proceso de modificación con el objetivo de mejorar la cantidad de grupos funcionales presentes en el almidón.

Por otro lado el GS obtenido para el AEC es menor en comparación con el grado de sustitución obtenido por Wang *et al.*, (2011) quienes reportaron diferentes valores de grado de sustitución que van desde 0.43 a 0.59, en almidón de maíz modificado dualmente (epíclorhidrina y cloroacetato de sodio) a diferentes concentraciones (11.5g a 17.5g de monocloroacetato de sodio en 30 mL de etanol al 85% v/v). Estas diferencias en el GS son debidas principalmente a dos aspectos: 1) Concentración de reactivo utilizado (cloro acetato de sodio) y 2) Fuente del almidón (Maíz) utilizado para el estudio.

Estos resultados observados para el GS, indican el número promedio de grupos carboximetilos introducidos por unidad de glucosa. En este caso la modificación del almidón entrecruzado carboximetilado se corroboró mediante el grado de sustitución (GS); indicando que el grupo sustituto (carboximetilo) reaccionó con los grupo hidroxilo de la unidad D-glucopiranosil. Se ha reportado que el GS de los grupos funcionales del almidón

se encuentra estrechamente relacionado con la concentración del agente modificante (ClCH₂COOH) utilizado para llevar a cabo la modificación (Wang *et al.*, 2011).

9.2 Estudios moleculares del almidón de plátano nativo y modificado

9.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El almidón nativo (AN) y modificado (AEC) fueron caracterizados por FTIR para verificar la introducción del grupo funcional carboximetilo durante el proceso de modificación química realizada. Los espectros del almidón nativo y AEC mostraron algunas diferencias, (Figura 9).

El espectro del AN presentó una banda amplia entre 3000 y 3600 cm⁻¹ que corresponde al enlace de hidrógeno de los grupos hidroxilo, que contribuyen con las vibraciones de los estiramientos asociados con el enlace libre inter e intramolecular del grupo hidroxilo, señal característica de la estructura de los almidones en su estado nativo, (Fang *et al.*, 2002). El AEC por otro lado presentó también esta banda característica de la señal de grupos OH con menor intensidad, lo cual, indica que el grupo funcional introducido en la molécula de almidón está sustituyendo parte de estos grupos OH disponibles. El pico que se puede apreciar en 2929 cm⁻¹ para el AN se genera por los estiramientos C-H asociados con el anillo de glucopiranososa (Mano *et al.*, 2003), en el caso de AEC este pico perdió intensidad por efecto de la modificación. El agua absorbida por el almidón se muestra en el espectro con una banda característica en 1640 cm⁻¹ (Kacurakova and Wilson, 2001). Otras bandas entre 1243 y 1461 corresponden a los enlaces C-H.

En la región conocida como huella dactilar, que comprende de 400 a 1250 cm⁻¹ (Olsen, 1990), se observan cuatro picos característicos del almidón en 923, 994, 1076 y 1148 cm⁻¹ los cuales se atribuyen al estiramiento del enlace C-O-C de la glucopiranososa, (Goheen and Wool, 1991).

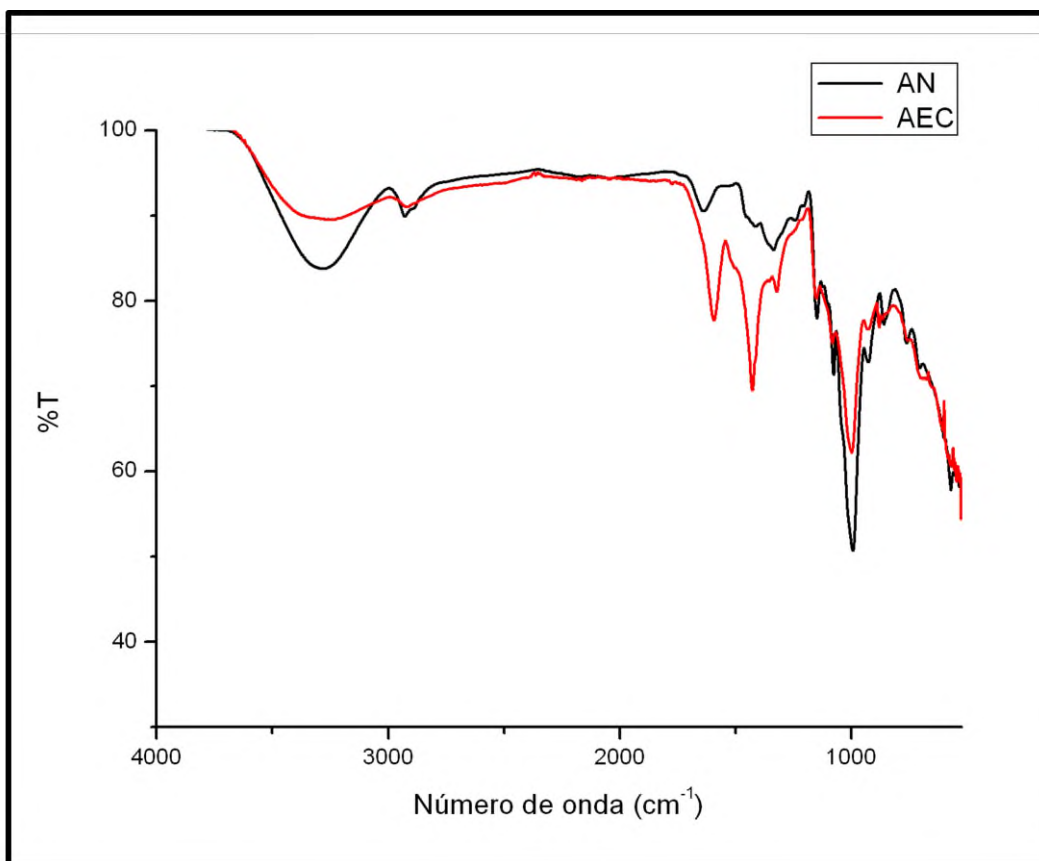


Figura 9. Espectros obtenidos por FTIR del almidón nativo (AN) y el almidón modificado entrecruzado-carboximetilado (AEC).

Por otra parte, el espectro del AEC mostró dos picos en 1595 cm⁻¹ y 1428 cm⁻¹ que corresponden a los grupos carboximetilos, formados en la carboximetilación del almidón. En consecuencia, se presentó una disminución de la intensidad en las bandas de 3000 – 3600 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones generadas por el estiramiento y flexión del grupo OH y 2929 cm⁻¹ correspondiente a los estiramientos C-H, indicativo de que estos grupos están siendo sustituidos por los grupos carboximetilos. El mismo comportamiento se observó (disminución de la intensidad del pico) en la señal de 994 cm⁻¹ asociada con el estiramiento del enlace C-O-C en el anillo glucopiranososa.

9.2.2 Comportamiento cristalino del almidón nativo y almidón modificado entrecruzado carboximetilado (AEC)

Se realizó el análisis de difracción de rayos X en las muestras de almidón nativo (AN) y modificado (AEC), con el fin de evaluar el patrón de difracción y cristalinidad después del proceso de modificación. Los patrones de difracción de rayos X para el AN y AEC se presentan en la figura 10.

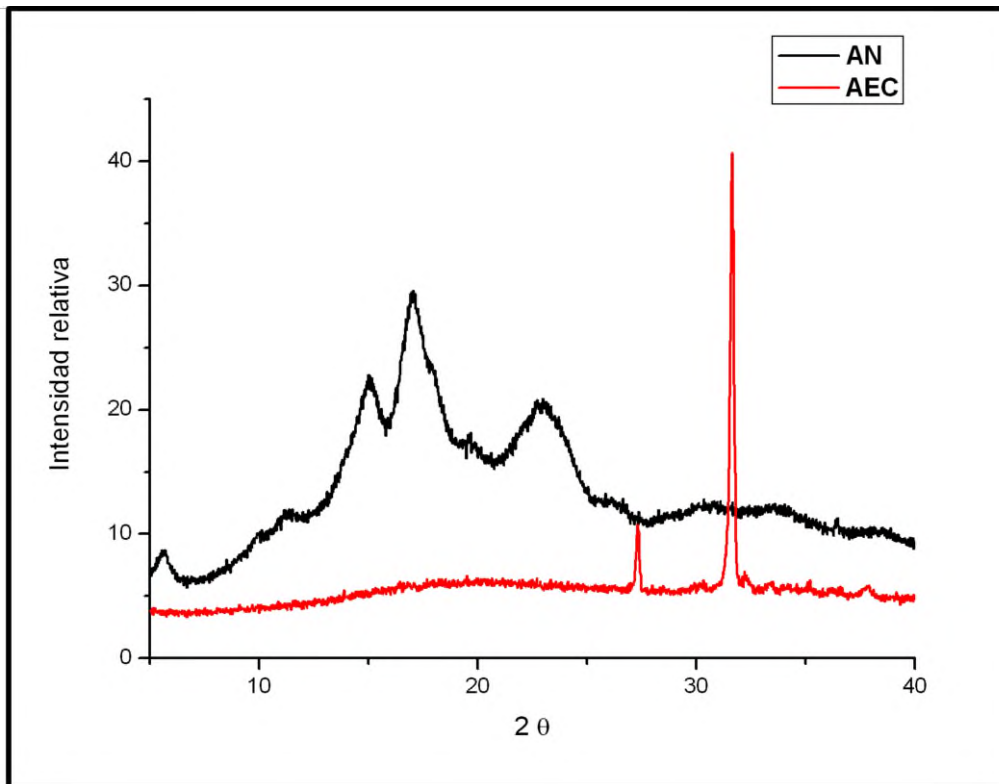


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X del almidón nativo (AN) y el almidón modificado (AEC).

El difractograma del AN presenta un patrón de difracción tipo “B” con picos característicos en 2θ igual a 5, 15, 17 y 23 ° con un porcentaje de cristalinidad del 27%. Un patrón de tipo

“B” es típico de almidones de los tubérculos. Faisant *et al.*, (1995) han reportado patrones de difracción tipo B para almidón de plátano.

Otros autores han reportado patrones de difracción diferentes para el plátano macho, tal es el caso de Espinosa-Solís *et al.*, (2011), reportó un patrón de difracción de tipo “A” para almidones de plátano de la misma variedad (*Musa paradisiaca* L.) y en estudios anteriores Bello-Pérez *et al.*, (1999), reportaron un patrón de difracción de rayos X tipo A en almidón de plátano macho y criollo.

El difractograma para el AEC presentó un porcentaje de cristalinidad del 7%, lo que representa una disminución de la cristalinidad y pérdida de picos característicos para el patrón tipo A. Esta pérdida de cristalinidad es debida al efecto de la modificación química (entrecruzamiento y carboximetilación), la cual, provocó una desorganización y destrucción parcial de los gránulos de almidón, y como consecuencia la pérdida de cristalinidad y patrón de difracción característico. Esto sugiere que durante el proceso de modificación química por entrecruzamiento con epíclorhidrina, las cadenas fijas o entrecruzadas, impiden que estas se muevan libremente y afecten el orden cristalino del almidón. Aunado a esto los grupos carboximetilos sustituyentes (CH_2COO^-) interrumpen la estructura ordenada del almidón contribuyendo con esto a la pérdida del patrón de difracción.

El AEC presentó dos picos bien definidos y predominantes en 2θ igual a 27.30° y 31.63° . El primero es debido a la interacción entre las cadenas del almidón que forman uniones entre sí (Zamudio-Flores *et al.*, 2009). Mientras que el segundo pico corresponde a las sales (NaCl) formadas durante la carboximetilación.

9.3 Estudio térmico del almidón nativo y modificado

El estudio de los cambios en la estabilidad térmica causado por la modificación química se muestra en los resultados del análisis termogravimétrico del AN y el AEC mostrados en el termograma de la figura 11.

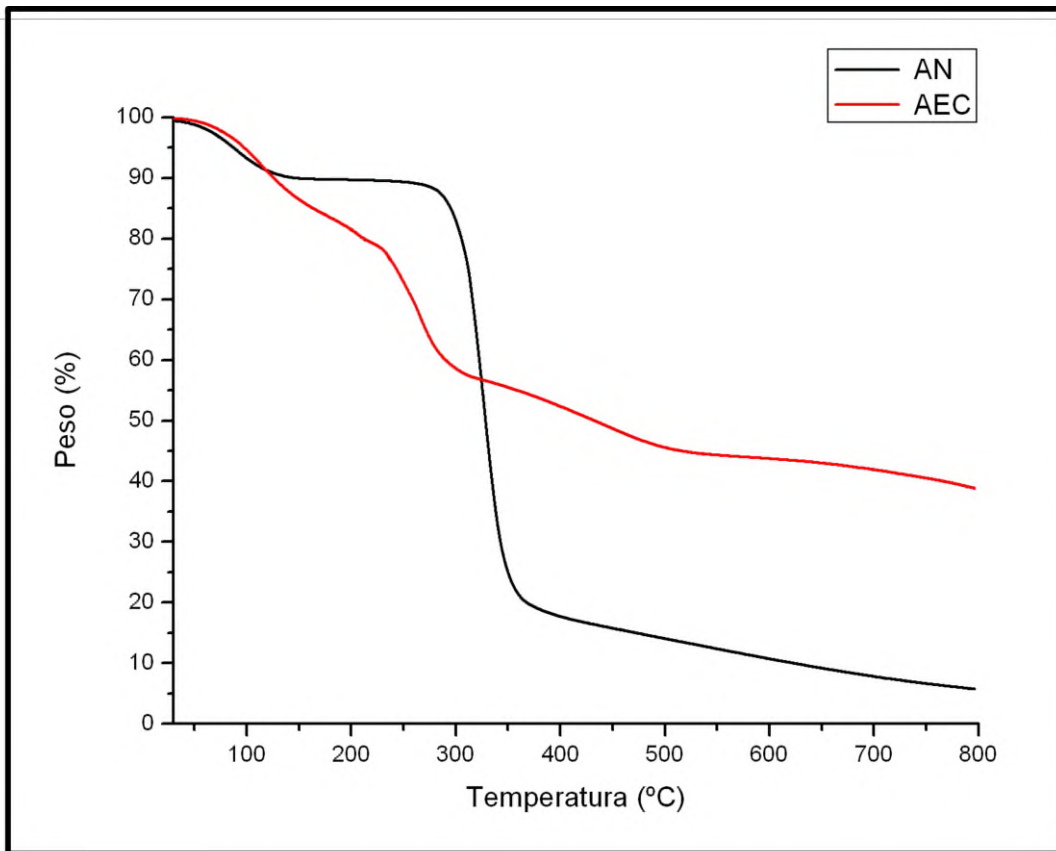


Figura 11. Curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis termogravimétrico del almidón nativo (AN) y el almidón modificado (AEC).

Se observaron dos estados de pérdida de peso para el AN mientras que para el AEC se mostraron tres estados. En la curva de pérdida de peso del AN, el primer estado corresponde a la pérdida de agua en un intervalo de 60 – 100 °C. El segundo estado de pérdida de peso para el AN corresponde a la descomposición del almidón. La temperatura de descomposición inicial (T_{di}) se observó a 270 °C y presentó una temperatura de descomposición máxima (T_{dm}) de 360 °C, con una pérdida de peso de 79.25%. El tercer estado se observó a partir de 360 °C que corresponde a la calcinación de la materia orgánica reportando un peso final de 5.8%.

En comparación el AEC en el primer estado presentó una pendiente que se prolonga hasta 225 °C mostrando una pérdida de agua más drástica. El segundo estado mostró una descomposición en dos etapas, la primera con una pérdida de peso desde 225 °C hasta 307 °C correspondiente a la degradación de los grupos carboximetilos y la segunda etapa de 307 °C hasta 530 °C correspondiente a la degradación de los enlaces inter e intramoleculares formados durante el entrecruzamiento del almidón. El tercer estado de calcinación de la materia orgánica ocurre a partir de 530 °C, con un peso final de 39 %.

Las transiciones térmicas que presentaron el AN y el AEC obtenidas por análisis térmico diferencial (DTA) durante el barrido de temperatura de 30 °C a 800 °C, son observadas en la figura 12.

El AN presentó tres transiciones importantes. La primera corresponde a la temperatura de evaporación (T_{ev}) del agua (99.47 °C) contenida en la estructura, la segunda temperatura corresponde a la degradación (T_{dg}) del almidón (303°C). La tercera corresponde a la temperatura de calcinación (368 °C). Después de estas tres etapas, el flujo de calor en el AEC incrementó a medida que avanzó la temperatura de 368 °C hasta 800 °C.

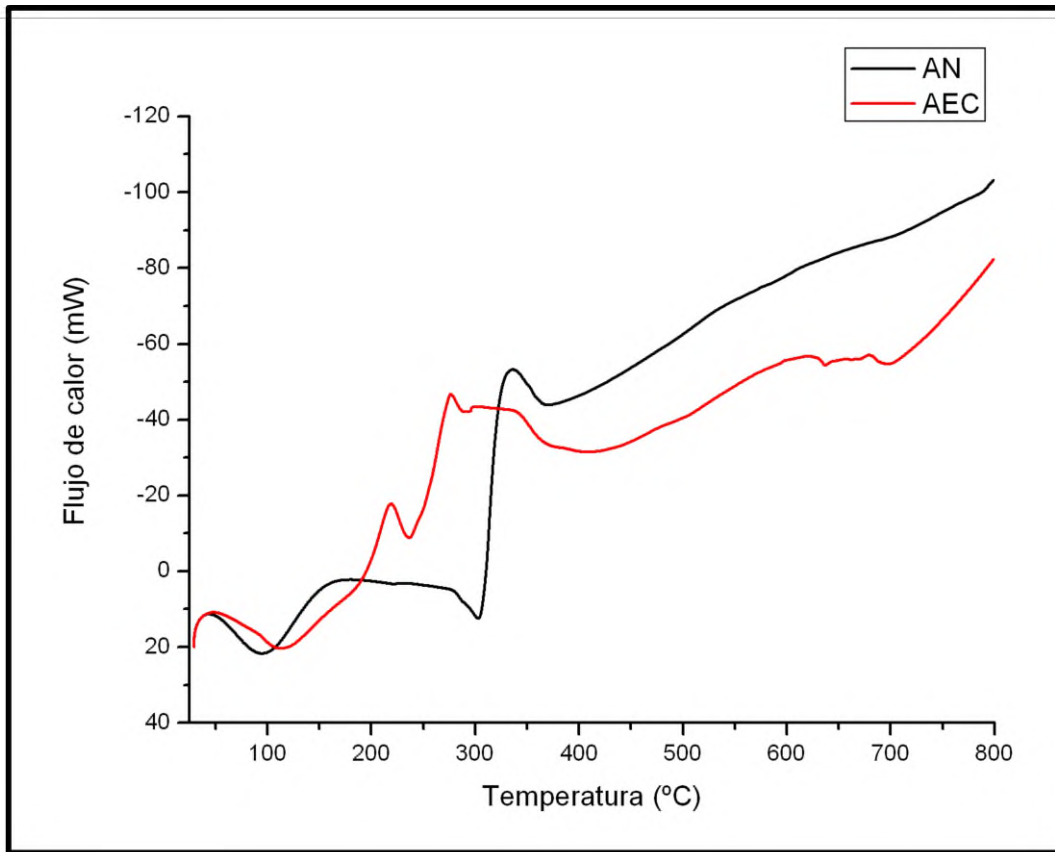


Figura 12. Transiciones térmicas por DTA de almidón nativo (AN) y almidón modificado (AEC).

Por otro lado, el AEC presentó un desfase en la T_{ev} hasta 113 °C, esto debido al efecto de la modificación química realizada, la cual provoca que se encapsule el agua disponible, requiriéndose así mayor flujo de calor para la evaporación. La segunda transición para el AEC presentó dos etapas de temperatura de descomposición (T_{d1} y T_{d2}), con un incremento de energía necesaria para desorganizar la estructura del material. La T_{d1} se registró a 236 °C y la T_{d2} se presentó a 411 °C. La tercera transición corresponde a la temperatura de calcinación (700 °C). Después de estas etapas, el flujo de calor en el AEC incremento a medida que avanzó la temperatura (700 °C a 800 °C).

9.4 Estudio morfológico del almidón nativo y modificado

La morfología del gránulo de almidón nativo fue observada utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías obtenidas se presentan en la figura 13. En la micrografía 100x se observó que el almidón AN presentó gránulos de formas ovalados y elipsoidales con tamaños variados y superficies lisas (Figura 13 a) siendo esto un patrón característico para el almidón de plátano. Las diversas formas del gránulo pudieron ser observadas con mejor detalle en la micrografía aumentada a 900x (Figura 13 b). La superficie lisa del gránulo se observa en las micrografías a 3000x y 5000 x (Figuras 13 c-d). Espinosa-Solís, *et al.*, (2011) reportaron morfologías similares para alimón de plátano de la misma variedad.

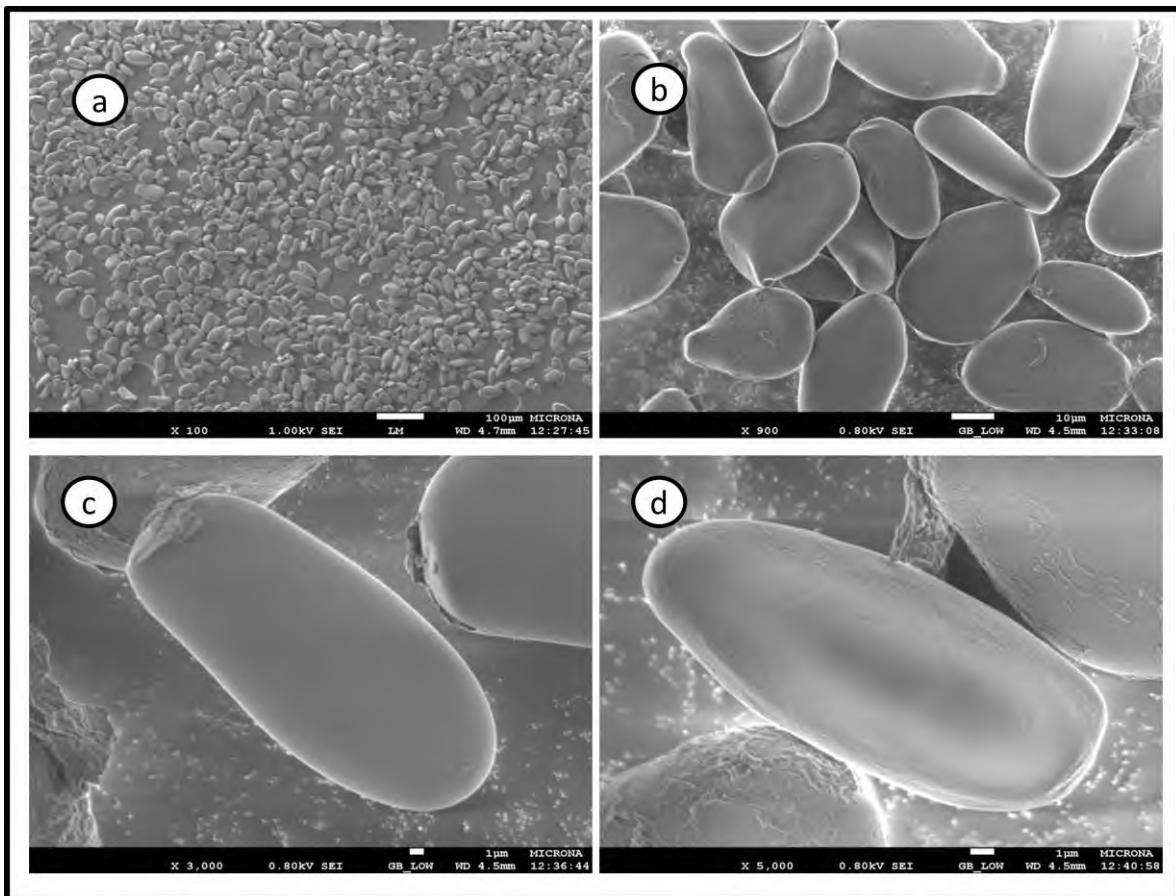


Figura 13. Imágenes de SEM para el almidón nativo: a) micrografía 100x, b) micrografía 900x, c) micrografía 3000x y d) micrografía 5000x.

Por otro lado los cambios morfológicos causados por la modificación química (entrecruzamiento-carboximetilación) se presentan en la figura 14 (micrografías a 100x, 900x, 3000x y 5000x).

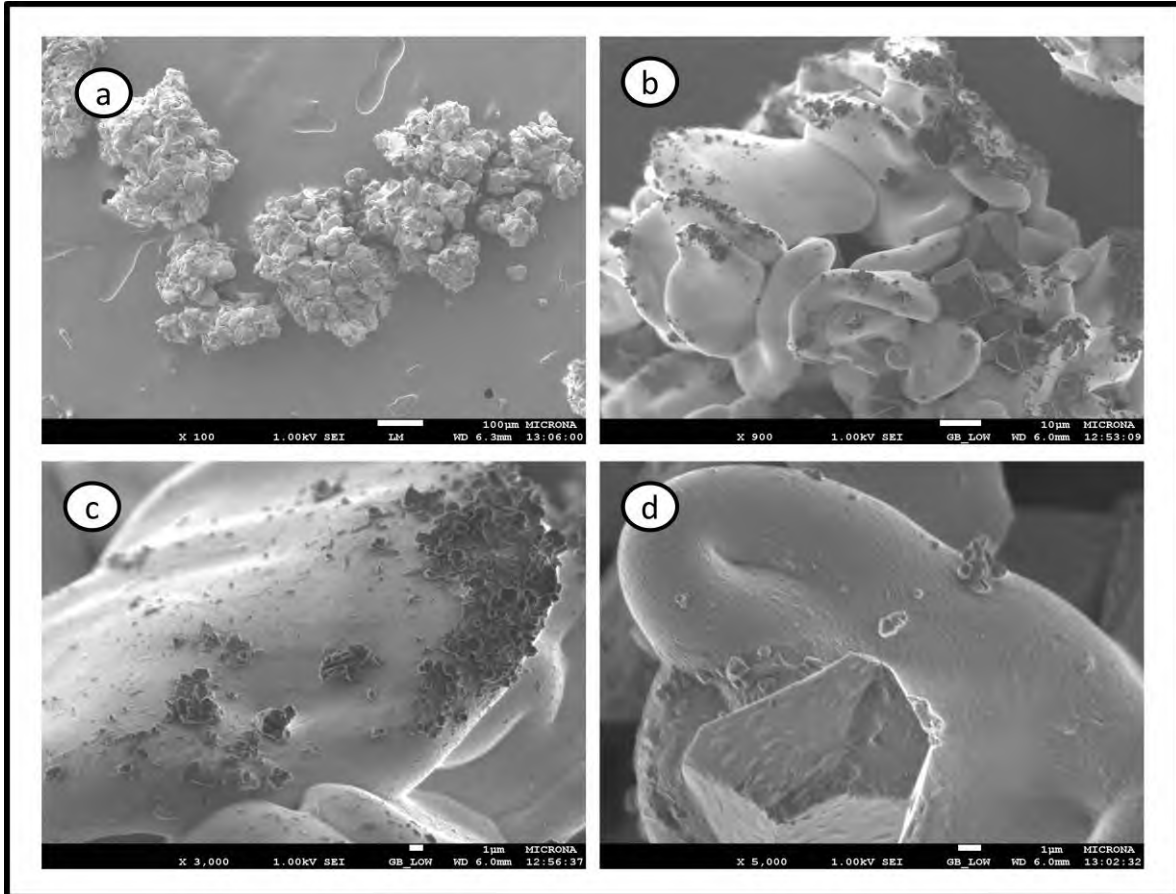


Figura 14. Imágenes de SEM para el almidón modificado entrecruzado-carboximetilado: a) micrografía 100x, b) micrografía 900x, c) micrografía 3000x y d) micrografía 5000x.

El AEC mostró en las micrografías la formación de aglomerados con formas diversas con gránulos dañados y parcialmente destruidos (Figura 14a micrografía 100x). Estos efectos pueden observar más a detalle en la micrografía a 900x (Figura 14b), donde se puede apreciar que además de estos cambios morfológicos, se presentan fragmentos o residuos de color oscuro sobre la superficie de los gránulos, estos fragmentos son residuos del proceso

de carboximetilación, los cuales, se encuentran adheridos en la superficie del almidón y posiblemente presentan la capacidad de interacción para adsorción de iones metálicos.

En la figura 14c (3000x), se observa con más detalle la presencia de estos fragmentos sobre la superficie, lo cual se atribuye al efecto de modificación (entrecruzamiento-carboximetilación). Se puede observar también la presencia de pequeños surcos y hendiduras en la superficie (Figura 14c, 3000x) de algunos gránulos. La micrografía a 5000x muestra con mayor claridad la hendidura (Figura 14d) presente en un gránulo de almidón modificado.

9.5 Capacidad de adsorción de metales en solución acuosa del almidón entrecruzado-carboximetilado (AEC)

9.5.1 Efecto del pH sobre la concentración de iones metálicos residuales

Los metales en disolución acuosa se encuentran con frecuencia formando diferentes especies químicas en función del pH de la disolución que los contiene, de aquí la fuerte dependencia que existe entre el pH de la disolución y la posibilidad de extracción del metal (Villaescusa *et al*, 2004). La figura 15 presenta el diagrama de distribución de las especies Cd^{2+} y Zn^{2+} en disolución acuosa y su comportamiento en función del pH, se puede apreciar que ambos metales se encuentran en forma de Cd^{2+} y Zn^{2+} hasta pH 8. Sin embargo, por arriba de este valor de pH el comportamiento de estos iones metálicos cambia, debido a que empiezan a formarse diferentes especies químicas y precipitan totalmente a pH 10.

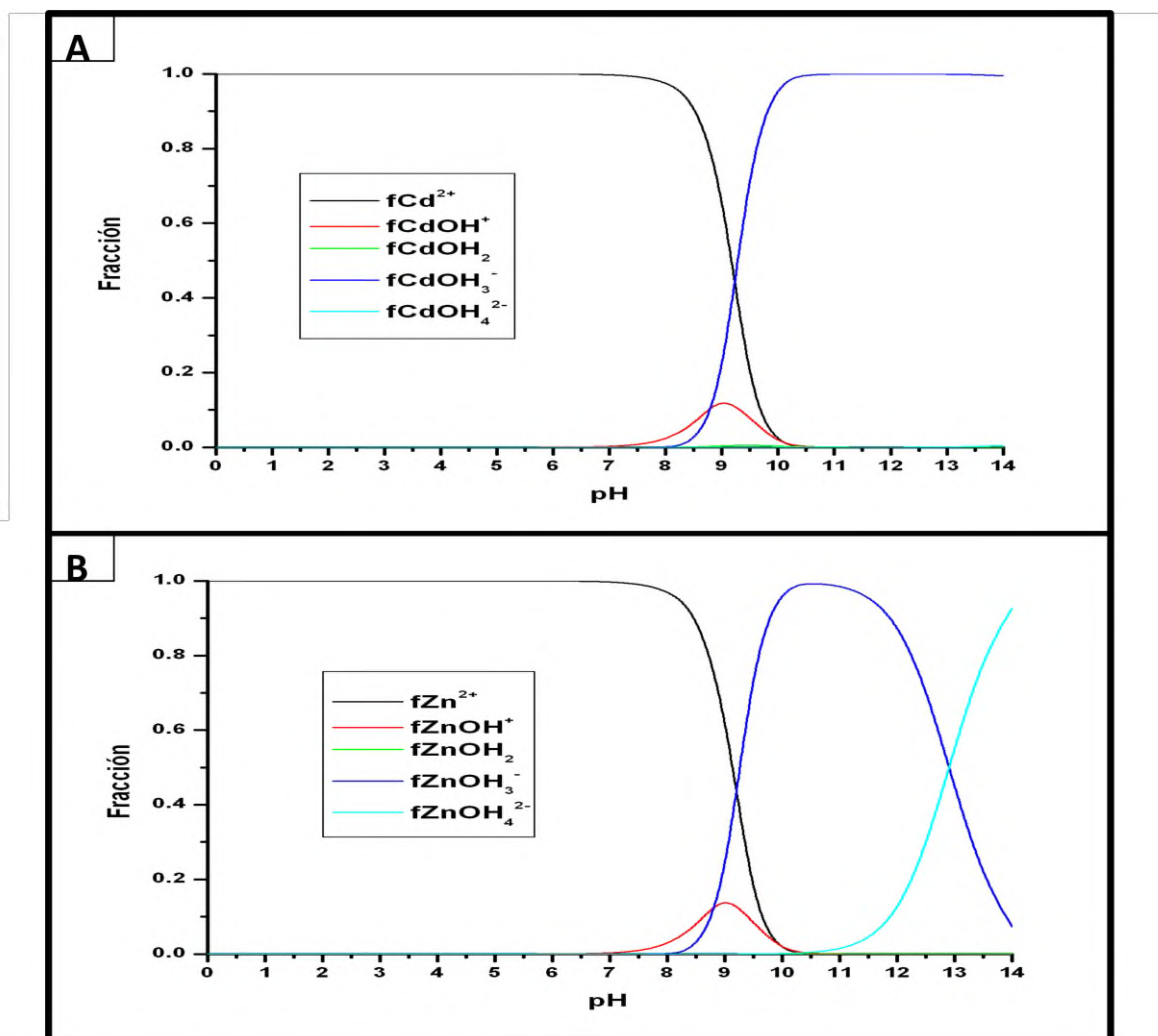


Figura 15. Distribución de las especies en solución acuosa de: A) Cd (II) y B) Zn (II), en función del pH. Figura realizada en base a las constantes de formación global (ANEXO 4).

El AEC presentó la capacidad de adsorber iones metálicos en soluciones acuosas con valores iniciales de pH 2, 4, 5, 6 y 8. La influencia del valor de pH inicial sobre la concentración residual de los iones de metales (Cd^{2+} y Zn^{2+}) se presenta en la figura 16.

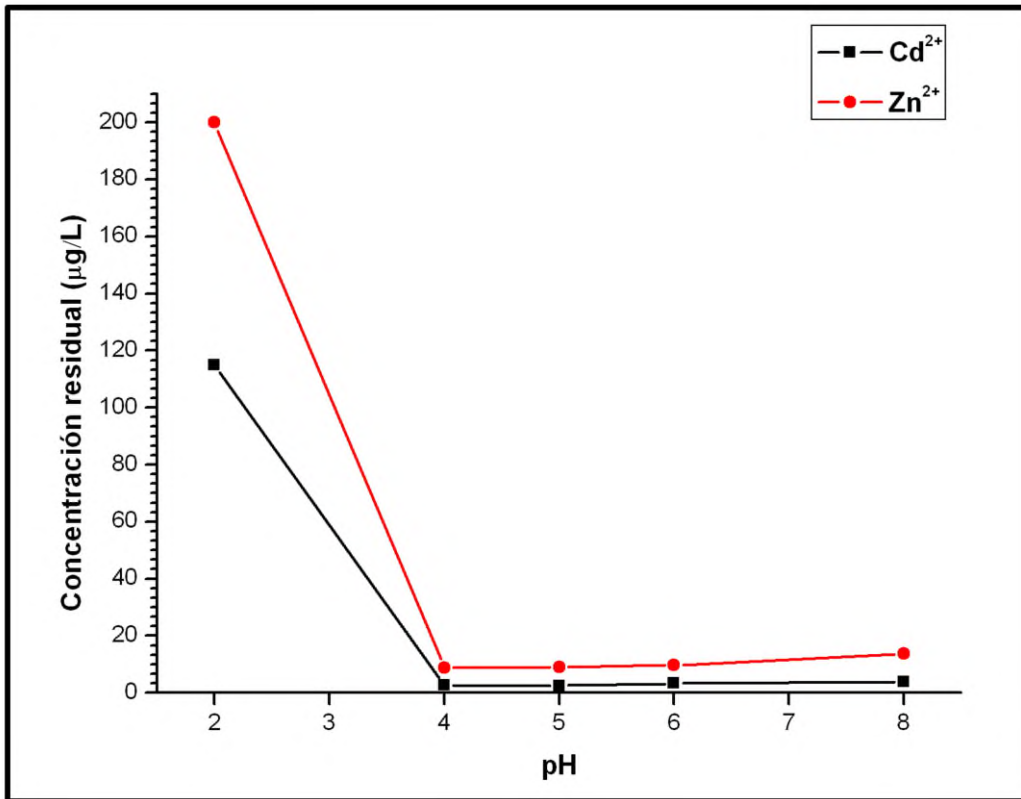


Figura 16. Influencia del valor inicial de pH de la solución sobre la concentración residual de iones metálicos: Cd²⁺ y Zn²⁺ (25 mL con concentración inicial 200 µg/L, dosis de AEC 0.5 g, tiempo de agitación 20 min).

La concentración residual de Cd²⁺ disminuyó considerablemente cuando incrementó el pH inicial de la solución de 2 (119.3 µg/L) a 4 (2.609 µg/L). La solución con un valor inicial de pH 5 presentó una concentración residual de 2.507 µg/L. Para las soluciones con un pH inicial de 6 y 8 las concentraciones residuales aumentaron (3.246 µg/L y 3.773 µg/L respectivamente). Estos resultados muestran que la concentración inicial de Cd²⁺ en solución acuosa (200 µg/L) presenta la mayor reducción sobre la concentración residual para las soluciones iniciales con valores de pH de 4, 5, 6 y 8.

Por otra parte, para el Zn^{2+} en la solución inicial a pH 2, la concentración de iones residuales fue $200 \mu\text{g/L}$, lo que muestra que el AEC no presentó capacidad de retención para Zn^{2+} bajo estas condiciones. Esto se debe al comportamiento de los grupos carboximetilos $(\text{CH}_2\text{COO})^-$ del AEC, los cuales, se encuentran en su forma protonada (CH_2COOH) para valores de pH por debajo de 4.76 (Figura 17), lo que impide la interacción entre el ligando (AEC) y metal, como consecuencia la concentración elevada de protones se encuentran en competencia con los iones del metal por unirse al AEC (Villaescusa *et al*, 2004; Navarro 2006). La concentración residual cuantificada en el filtrado de las soluciones iniciales con valores de pH 4, 5, 6 fueron 8.79 , 9.08 y $9.69 \mu\text{g/L}$ respectivamente. Sin embargo, se observó un aumento en la concentración residual para la solución inicial a pH 8 ($13.64 \mu\text{g/L}$), esto es debido al valor del pH, ya que a valores elevados de pH se favorece la precipitación de metales por la formación de hidroxocompuestos insolubles que no son adsorbidos por el AEC y en consecuencia se encuentran presentes en la concentración residual del filtrado (Wang *et al*, 2011; Villaescusa *et al*, 2004; Navarro 2006).

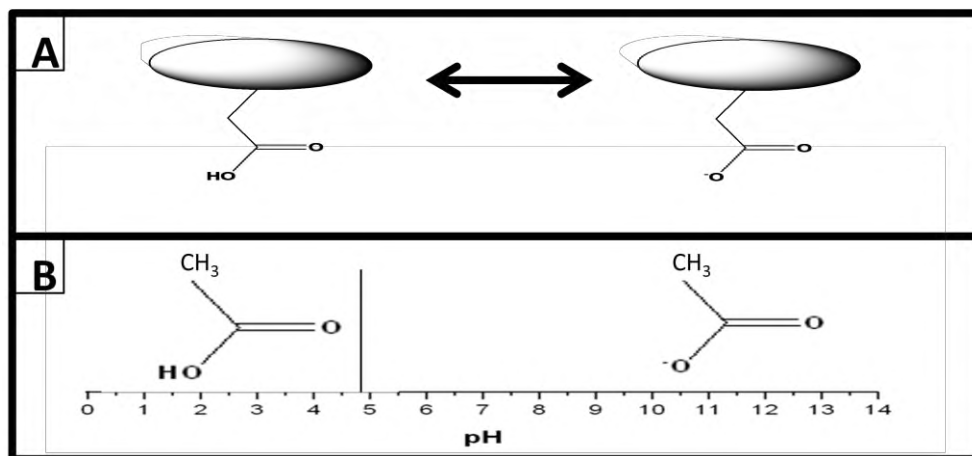


Figura 17. A) Equilibrio ácido-base del grupo funcional carboximetilo. B) Equilibrio ácido-base del grupo funcional carboximetil ($\text{pK}_a = 4.76$) en función al pH.

9.5.2 Capacidad de adsorción de iones metálicos

La capacidad de adsorción de iones metálicos que presenta el AEC fue evaluada mediante el porcentaje de retención (Figura 18).

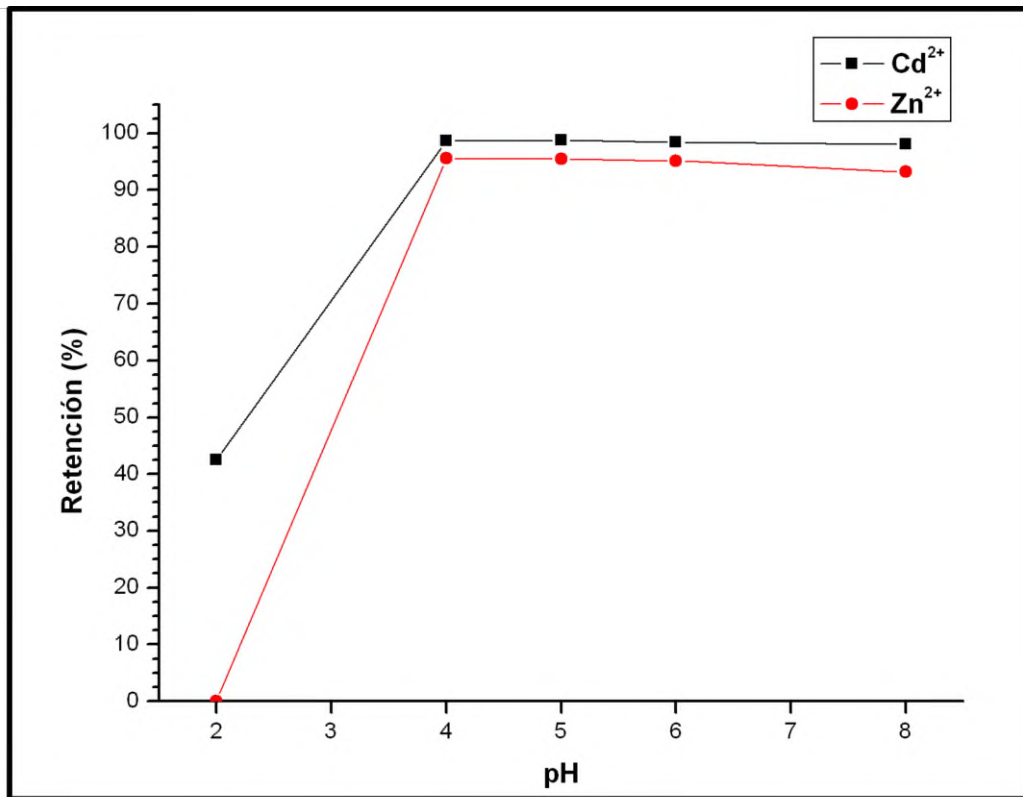


Figura 18. Capacidad de retención de iones metálicos en solución acuosa para Cd²⁺ y Zn²⁺ (25 mL con concentración inicial 200 µg/L, dosis de AEC 0.5 g, tiempo de agitación 20 min).

El AEC mostró su máxima capacidad de adsorción de iones Cd^{2+} en soluciones acuosas bajo condiciones iniciales de pH 4, 5, 6 y 8 con un porcentaje de retención de 98.70 %, 98.75 %, 98.38 % y 98.11 %, respectivamente.

Por otra parte el AEC mostró un comportamiento similar en la adsorción de Zn^{2+} , donde el porcentaje de retención máximo para en soluciones acuosas con un valor de pH inicial de 4, 5, 6, y 8 fue 95.61 %, 95.46 %, 95.15 % 93.18 %, respectivamente.

Estos resultados obtenidos por el AEC muestran que los iones metálicos fueron adsorbidos por el almidón modificado bajo el siguiente orden: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Ha sido reportado que el mecanismo de adsorción más aceptado de interacción entre el AEC e ión metálico es debido a la atracción electrostática entre estos, provocando que los iones metálicos sean condensados sobre la superficie del AEC (Wang *et al*, 2011, Bernabé *et al*, 2003) (Figura 19).

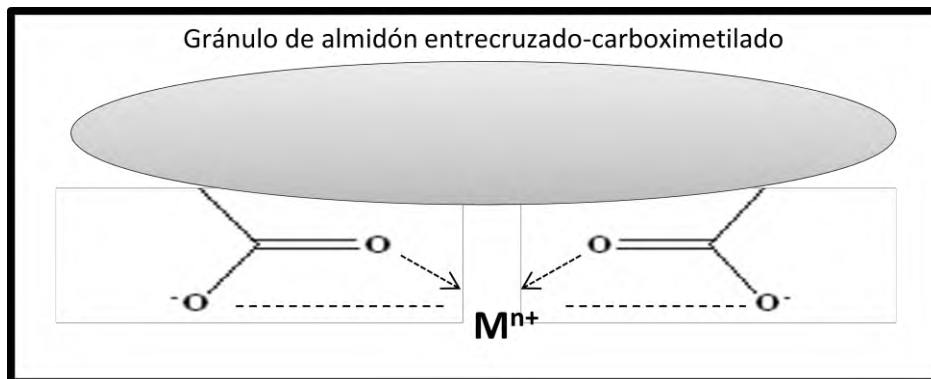


Figura 19. Estructura del complejo AEC-ión metálico (Bernabé *et al*, 2003).

X CONCLUSIONES

Se llevó a cabo satisfactoriamente la modificación química de almidón de plátano, a través de una metodología de modificación dual continua de entrecruzamiento y carboximetilación. Los resultados obtenidos en FTIR demostraron picos y señales características de los grupos carboximetilos introducidos durante la modificación química dual, indicando la sustitución exitosa de estos sobre los grupos hidroxilos de la molécula del almidón.

El almidón modificado mostró pérdida de cristalinidad, provocada por una destrucción parcial o completa del orden inicial del gránulo de almidón. Esto fue corroborado por los resultados obtenidos en microscopia electrónica de barrido (SEM), ya que las micrografías del almidón AEC, mostraba gránulos aglomerados y parcialmente destruidos, lo cual, indica el efecto de la primer proceso de modificación (entrecruzamiento).

El análisis térmico del AEC mostró un incremento en la temperatura de descomposición y menor degradación comparada con el AN, esto es debido a dos factores, entrecruzamiento del almidón y formación de complejos de sales-almidón generadas en la carboximetilación, provocando con esto su estabilidad térmica del AEC. Esto es importante ya que el intervalo de temperatura de descomposición muestra que el AEC puede ser utilizado bajo este intervalo de temperaturas durante su aplicación como adsorbente de metales pesados.

El almidón de AEC presentó capacidad de adsorción de iones de metálicos pesados en soluciones acuosas con valores de pH 4, 5, 6, 8. El AEC mostró una secuencia de afinidad en la adsorción de metales en el siguiente orden: $Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

PERSPECTIVAS

Se recomienda evaluar el efecto de otros parámetros sobre la adsorción de los iones metálicos:

1. Realizar cinéticas de adsorción de otros iones metálicos no probados en el presente trabajo (Hg^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{2+}).
2. Evaluar el efecto de diversas concentraciones iniciales de iones metálicos sobre la capacidad de adsorción de los mismos.
3. Realizar cinéticas de adsorción de metales a diferentes temperaturas.
4. Probar la capacidad de adsorción del AEC en mezclas de metales en solución acuosa.
5. Evaluar la capacidad de desorción de metales del AEC, así como su capacidad de adsorción después de este proceso.
6. Realizar estudios en columnas para evaluar el efecto de esta sobre la capacidad de adsorción de metales.

XI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AACC. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. American Association of Cereal Chemists. **2000**.
2. Acquarone V. M. and Rao M. A. *Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures*. Carbohydrate Polymers. **2003**, 51(4), 451-458.
3. Aderhold D., Williams C. J. and Edyvean R. G. J. *The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives*. Bioresources Technology, **1996**, 58 (1), 1-6.
4. Ahalya N., Ramachandra T. V. and Kanamadi R. D. *Biosorption of heavy metals*. Research Journal Chemistry Environment. **2003**, 7(4), 71-75.
5. Ahmed A.M., Ayman E. G. and Peter T. *Chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater*. Water Air Soil Pollution. **2010**, 217(1/4), 637-147.
6. Aparicio-Trapala M. A., Waliszewski K. N., Bello-Pérez L. A. and Monroy J. A. *Changes of banana starch by chemical and physical modification*. Carbohydrate Polymers. **2003**, 52(3), 237-242
7. APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. **1989**.
8. Baccar R., Bouzid J., Feki M. and Montiel A. *Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metals ions*. Journal of Hazardous Materials. **2009**, 162(2/3), 1522-1529.
9. Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M. and Adrian D. D. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research. **1999**, 33(11), 2469-2479.
10. Basso M. C., Cerrella E. G. and Cukierman A. L. *Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater*. Industrial and Engineering Chemistry Research. **2002**, 41(15), 3580-3585.
11. Bello-Pérez L. A. *Amilopectina-Characterización molecular y funcional*. Tesis de Doctorado. Cinvestav-IPN. Irapuato, México, **1995**. pp. 10-50

12. Bello-Pérez L. A., Agama-Acevedo E., Sánchez-Hernández L. and Paredes-López O. *Isolation and partial characterization of banana starches*. Journal Agriculture and Food Chemistry. **1999**, 47(3), 854-857.
13. Bello-Pérez L. A., Méndez-Montevalvo G. y J. Solorza-Feria. *Memorias de Investigación* **2002**. CeProBi-IPN, México.
14. Bello-Pérez L. A., Roger P., Baud B. and Colonna P. *Macromolecular features of starches determined by aqueous high-performance size exclusion chromatography*. Journal of Cereal Science. **1998**, 27(3), 267-278.
15. BeMiller J. and Whistler R. *Carbohydrates*. In: Food Chemistry. Fennema, O. R. Ed. Marcel Dekker. **1996**, pp. 157-223.
16. Bergback B., Johansson K., Mohlander U. *Urban metal flows-a case study of Stockholm*. Water Air Soil Pollut: Focus. **2001**, 1(3/4), 3-24.
17. Bernabé L. R., Eduardo D. P. and Ignacio M. V. *Water-soluble polymer-metal ion interactions*. **2003**, Progress in Polymer Science, 28(2), 173-208.
18. Bogracheva T. Y., Cairns P., Noel T. R., Hulleman S., Wang T. L., Morris V. J., Ring S. G. and Hedley C. L. *The effect of mutant genes at the r, rb, rug3, rug4, rug5 and lam loci on the granular structure and physico-chemical properties of pea seed starch*. Carbohydrate Polymers. **1999**, 39(4), 303-331.
19. Browski A. D., Hubicki Z., Podkocielny P. and Robens E. *Selective removal of the heavy metal ions from water and industrial waste waters by ion-exchange method*. Chemosphere. **2004**. 56(2), 91-106.
20. Campos P. *Los carbohidratos: combustible principal de la célula*. Biología II. Ed. Limusa **2002**, 2, pp. 15-16.
21. Carletti G., Fatone F., Bolzonella D. and Cecchi F. *Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewater*. Water Science and Technology. **2008**, 57(9), 1329-1336.
22. Castells X. E. *Tecnologías aplicables para el tratamiento de residuos, su valoración y la fabricación de materiales a partir de residuos*. En: Reciclaje de residuos industriales: Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Ed. Díaz de Santos. **2000**, pp. 65-99.

23. Cimino G. and Caristi C. *Acute toxicity of heavy metals to aerobic digestion of waste cheese whey*. *Biological Wastes* **1990**, 33(3), 201-210.
24. Code of Federal Regulations (CFR). *Food starch modified*. In *Food Additives Permitted in Food for Human Consumption*. **1995**, 172-892.
25. Dumitriu S. *Polisaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. Ed. CRC Press. **2004**, pp. 1-38.
26. Ege S. *Química orgánica II: Estructura y reactividad*. **2003**. Ed. Reverté, 1283-1284.
27. Espinosa-Solis V., Sanchez-Ambriz S. L., Hamaker R. B. and Bello Pérez L. A. *Fine structural characteristics related to digestion properties of acid-treated fruit starches*. *Starch/ Stärke*. **2011**, 63(11), 717–727.
28. Faisant N., Buleón A., Colonna O., Molis C., Lartigue S., Galmiche J. P. and Champ M. *Digestion of raw banana starch in the small intestine of healthy humans: structural features of resistant starch*. *British Journal of Nutrition*. **1995**, 73, 111-123.
29. Fang J. M., Fowler P. A., Tomkinson J. and Hill C. A. S. *The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches*. *Carbohydrate Polymers*. **2002**, 47(3), 245-252.
30. Flores- Gorosquera E., García-Suárez F. J., Flores-Huicochea E., Nuñez-Santiago M. C., González-Soto R. A. and Bello-Pérez, L. A. *Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (Musa paradisiaca). Estudio en planta piloto*. *Acta Científica Venezolana*. **2004**, 55(1), 86-90.
31. Gallant D. J. and Bouchet B. *Ultrastructure of maize starch granule*. *Journal of Food Microstructure*, **1986**, 21(2), 141-155.
32. Gardea-Torresday J. L., Tang L. and Salvador J. M. *Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances*. *Journal of Hazardous Materials*. **1996**, 48(1/3), 191-206.
33. Goheen S. M. and R. P. Wool. *Degradation of polyethylene-starch blends in soil*. *Journal of Applied Polymer Science*. **1991**, 42(10), 2691-2701.

34. Guzmán-Maldonado H. and Paredes-López O. *Amylolytic enzymes and products derived from starch: a review*. Critical Review in Food Science and Nutrition. **1995**, 35(5), 373-403.
35. Heinze T. H., Pfeifer K., Liebert T. and Heizen U. *Carboxymethylation of cellulose in unconventional media*. Starch/Stärke, **1999**, 6(2), 11-16.
36. <http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2008/02/02.aspx>.
37. Jyothi N. N., Moorthy N. S. and Ragasekharan N. K. *Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (Manihot esculenta Crantz) starch*. Starch/Stärke. **2006**, 58(6), 292-299.
38. Kacurakova M. and Wilson R. *Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates*. Carbohydrate Polymers. **2001**, 44(4), 291–303.
39. Katz F. R., Furcsik S. L., Tenburge F. L., Hamer R. J. and Friedman R.B. *Behaviour of starches derived from varieties of maize containing different genetic mutations-effect of starch genotype on granular morphology*. Carbohydrate Polymers. **1993**, 21(2/3), 133-136.
40. Kerr R.W. and Cleveland F. C., Jr. US. Patent. **1957**, 2, 801, 242.
41. Kim B. S. and Lim S.T. *Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch*. Carbohydrate Polymers. **1999**, 39(3), 217-223.
42. Koch V.H., Bommer H.D. and Koppers J. *Analytical investigations on phosphate cross-linked starches*. Starch/Stärke **1982**, 34(1), 16-21.
43. Lembrino-Pérez I., Alatríste P., Sergio J. Química II, Ed. Thomson Internacional. **2006**. 2, pp. 81-82.
44. Li J. Y., Xiang B. and Ni M. Y. J. *Removal of Cu (II) from aqueous solutions by chelating starch derivatives*. Journal of Applied Polymers Science. **2004**, 92(6), 3881-3885.
45. Light J.M. *Modified food starches: why, what, where and how*. Cereal Food World, **1990**, 35, 1081-1092.
46. Lindeboom N., Chang P. and Tyler R. *Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review*. Starch/Stärke **2004**, 56 (3/4), 89-99.

47. Lineback D. R. and Rasper V. F. *Wheat carbohydrates*, In: Wheat: chemistry and technology. Pomeranz Y. Ed. American Association of Cereal Chemists, **1988**. pp. 277-372.
48. MacAllister R. V. *Nutritive sweeteners made from starch*. In: Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. S. Tipson, and D. Horton. Ed. Academic Press **1979**, 36. pp. 15-56.
49. Madoni P., Davoli D., Gorbi G. and Vescovi L. *Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community*. Water Residual. **1996**, 30, 135-142.
50. Manners D. J. *Recent development in our understanding of amylopectin structure*. Carbohydrate Polymers. **1989**, 11(2), 87-112.
51. Mano J. F., Koniarova D. and Reis R. L. *Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. **2003**, 14(2), 127-135.
52. Matis K. A., Zouboulis A. I. and Lazaridis N. K. *Heavy metals removal by biosorption and flotation*. **2003**, Water Air Soil Pollution, 3(3), 143-151.
53. Matlock M. M., Howerton B. S. and Atwood D. A. *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*. Water Research. **2002**, 36(19), 4757-4764.
54. Mostafa Kh. M., Samarkandy A. R. and El-Sanabary A. A. *Preparation of poly (DMAEM)-cross linked pregelled starch graft copolymer*. Carbohydrate Polymers. **2011**. 86(2), 491-498.
55. Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H. *Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas*. **2006**, Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 7(2) 113 -126.
56. Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL) 1996.
57. Olsen E. D. *Métodos Ópticos de Análisis*. 3a ed. Ed. Reverté. México. **1990**, pp: 176-177.
58. Paredes-López O., Schevenin M. L., Hernández-López, D. and Cárabez-Trejo, A. *Amaranth Starch - Isolation and Partial Characterization*. Starch/Stärke, **1989**, 41(6), 205-207.

59. Pérez S. and Imberty A. *Structural features of starch (Invited review)* Carbohydrates in Europe, **2000**, 34, 17-21
60. Qiu H. and He L. *Synthesis and properties study of carboxymethyl cassava starch* Polymers Advanced Technology. **1999**, 10(7), 468-472.
61. Rutenberg M. W. and Solarek D. *Starch derivatives: Production and uses*. In: Starch Chemistry and Technology. Ed. Academic Press. **1984**, pp. 311-366.
62. SIAP-SAGARPA, **2010**. Servicio de información estadística agroalimentaria y Pesquera.
63. Singh J., Kaur L. and McCarthy O. J. *Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-review*. Food Hydrocolloids. **2007**, 21(1), 1-22.
64. Sun G. and Shi W. *Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **1998**, 37(4), 1324-1328.
65. Tester R. F., Karkalas J. and Qi. X. J. *Starch-composition, fine structure and architecture*. Journal of Cereal Science. **2004**, 39(2), 151-165.
66. Thomas, D. J. and Atwell, W. A. *Starch*. Ed. Eagan Press. **1999**, pp. 1-94.
67. Viessman W. and Hammer M. J. *Water Supply and Pollution Control*. **1993**, Ed. Harper Collins College Publishers, pp. 749-750.
68. Villaescusa I., Fiol N., Martinez M., Miralles N., Poch J. and Serarols T. *Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*. Water Research. **2004**, 38(4), 992-1002.
69. Vergara-Méndez B. Tesis de Licenciatura. *Efecto de la modificación química dual del almidón de plátano (Musa paradisiaca L.) sobre las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales*. Universidad del Papaloapan, Instituto de Química Aplicada. **2012**, Tuxtepec, Oaxaca, México. pp. 35.
70. Wang T., Song Y., Li B. and Zhou X. *Chelating-Ultrafiltration Treatment of Some Heavy Metal Ions in Aqueous Solutions by Crosslinking Carboxymethyl Modified Cornstarch*. Water Air Soil Pollution **2012**. 233(2), 679-686.

71. Weber J. W. Jr., Weber, J. W. and Borchardt J. A. *Procesos fisicoquímicos*. Control de calidad del agua. Ed. Reverté. **2003**, pp. 215-217.
72. Wing R. E. and Doane W. M. U.S. Patent. 3, 979, 286. 1976.
73. Wing R. E. *Heavy metal removal from wastewater with starch xanthate*. Journal of Water Pollution Control Federation. **1974**, 46(8), 2043-2047.
74. Wu C. H., Kuo C. Y. and Lo S. L. *Recovery of heavy metals from industrial sludge using various acid extraction approaches*. Water Science and Technology. **2009**, 59(2), 289-293.
75. Wurzburg O. B. and Szymanski C. D. *Modified starches for the food industry*. Journal of Agriculture and Food Chemistry. **1970**, 18(6), 997-1001.
76. Xing G., Zhang S., Ju B., Yang J. *Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium(VI)*. Carbohydrate Polymers. **2006**, 66(2), 246–251
77. Yang G. C. C. and Tsai C. M. *A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash*. Journal of Hazardous Materials. **1998**, 58(1/3), 103-120.
78. Yoon J., Amy G., Chung J., Sohn J., and Yoon Y. *Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nano filtration, and ultrafiltration membranes*. Chemosphere. **2009**, 77(2), 228-235.
79. Zamudio-Flores P. B., Bautista-Baños S., Salgado-Delgado R. and Bello-Pérez, L.A. *Effect of Oxidation Level on the Dual Modification of Banana Starch: The Mechanical and Barrier Properties of its films*. Journal of Applied Polymer Science. **2009**, 112(2), 822-829.
80. Zamudio-Flores P. B., Vargas-Torres A., Gutiérrez-Meraz F. and Bello-Pérez L. A. *Physicochemical characterization of dually-modified banana starch*. Agrociencia. **2010**, 44(3), 283-295.
81. Zheng G. H., Han H. L. and Bhatta R. S. *Functional Properties of Cross-Linked and Hydroxypropylated Waxy Hull-less Barley Starches*. Journal of Cereal Chemistry. **1999**, 76(2), 182-188.

ANEXOS

Anexo 1. Espectrómetro de absorción atómica

El espectrómetro de absorción atómica utilizado en el presente trabajo se presenta en la figura 20.

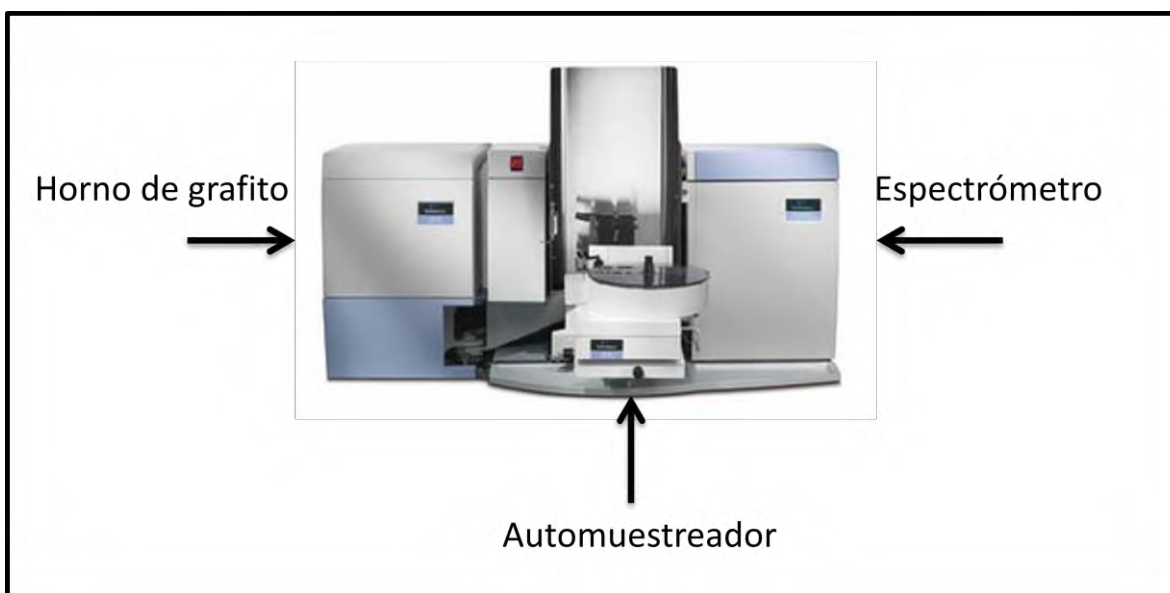


Figura 20. Espectrómetro de absorción atómica modelo AAnalyst 400 acoplado a un horno de grafito modelo HGA-900 y un automuestreador modelo AS-800 (todos marca PerkinElmer).



Figura 21. Automuestreador AS-800, con capacidad para 146 muestras con pipeteo automático.

Anexo 2. Procedimiento para preparar las soluciones.

- a. Dilución de estándares para la curva de calibración: se partió de una solución inicial de Cd^{2+} y Zn^{2+} (1000 mg/L) en HNO_3 al 2%. Se realizaron diluciones previas a 40 mg/L y 1.6 mg/L con agua desionizada. Se tomaron diferentes alícuotas de la solución de ion metálico a 1.6 mg/L y se aforó a 25 mL como indica la siguiente tabla:

Tabla 3. Preparación de las diluciones estándar.

Concentración de la solución estándar ($\mu\text{g/L}$)	Alícuota tomada en mL de la solución 1.6 mg/L
5	0.078
50	0.781
100	1.562
150	2.343
200	3.125

- b. Dilución de la muestra problema: se tomó una alícuota de 3.125 mL de la solución metálica a 1.6 ppm preparada para la curva de calibración y se aforó hasta 25 mL.
- c. Preparación del modificador de matriz: Se prepararon 10 mL de modificador de matriz para cada elemento analizado (Cd y Zn) como indica la siguiente tabla:

Tabla 4. Preparación del modificador de matriz.

Elemento	Nitrato de magnesio en (mg)	Fosfato de amonio (mg)
Cd	6	100
Zn	10	-

Anexo 3. Alícuotas de las soluciones de trabajo para introducir en el espectrómetro de absorción atómica.

Se introdujeron 20 μL de cada solución de trabajo más 5 μL de modificador de matriz en cada pipeteo automático realizado por el automuestreador AS-800. Las cantidades fueron ordenadas según la siguiente tabla.

Tabla 5. Alícuotas de las soluciones de trabajo introducidas en el espectrómetro de absorción atómica.

	Modificador de matriz (μL)	Agua (μL)	Solución (μL)					Muestra (μL)
			5 ppb	50 ppb	100 ppb	150 ppb	200 ppb	
Blanco	5	20	-	-	-	-	-	-
Estándar 1	5	-	20	-	-	-	-	-
Estándar 2	5	-	-	20	-	-	-	-
Estándar 3	5	-	-	-	20	-	-	-
Estándar 4	5	-	-	-	-	20	-	-
Estándar 5	5	-	-	-	-	-	20	-
Muestra	5	-	-	-	-	-	-	20

Anexo 4. Tablas de formación de especies Zn y Cd (II) en solución acuosa.

Tabla 6. Formación de especies Cd (II) en solución acuosa.

Constante de formación global β para Cd (II)					
B1	19952.6231				
B2	50118723.4				
B3	1.9953E+14				
B4	1E+12				
pH	fCd ²⁺	fCdOH ⁺	fCdOH ₂	fCdOH ₃ ⁻	fCdOH ₄ ²⁻
0	1	0	0	0	0
0.5	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
1	1	1	0.99999999	0.99999998	0.99999993
1.5	0.99999999	1.49999999	2.24999997	3.37499991	5.06249965
2	0.99999998	1.99999996	3.99999989	7.99999968	15.9999987
2.5	0.99999994	2.49999984	6.24999957	15.6249987	39.0624951
3	0.9999998	2.9999994	8.99999815	26.9999941	80.9999787
3.5	0.99999937	3.49999778	12.2499922	42.8749721	150.062396
4	0.999998	3.99999201	15.999968	63.999871	255.999473
4.5	0.99999369	4.4999716	20.2498721	91.1244232	410.059887
5	0.99998005	4.99990023	24.999501	124.997503	624.98749
5.5	0.99993691	5.49965298	30.2480913	166.3645	915.004709
6	0.99980051	5.99880304	35.9928181	215.956905	1295.74138
6.5	0.99936938	6.49590098	42.2233562	274.451812	1783.9367
7	0.99800801	6.98605608	48.9023923	342.316742	2396.21709
7.5	0.99371881	7.45289104	55.8966826	419.225114	3144.18822
8	0.98019778	7.84158224	62.7326576	501.861254	4014.88986
8.5	0.93466112	7.94461948	67.5292653	573.998747	4878.98914
9	0.71221807	6.40996263	57.6896634	519.206964	4672.86247

9.5	0.12514626	1.18888944	11.2944496	107.29727	1019.32402
10	0.00492556	0.04925556	0.49255556	4.92555552	49.2555531
10.5	0.00015818	0.00166089	0.01743936	0.18311332	1.92268975
11	5.0101E-06	5.5111E-05	0.00060622	0.00666839	0.07335232
11.5	1.5847E-07	1.8224E-06	2.0958E-05	0.00024102	0.0027717
12	5.0115E-09	6.0138E-08	7.2165E-07	8.6599E-06	0.00010392
12.5	1.5846E-10	1.9808E-09	2.476E-08	3.095E-07	3.8687E-06
13	5.0093E-12	6.5122E-11	8.4658E-10	1.1006E-08	1.4307E-07
13.5	1.5824E-13	2.1362E-12	2.8839E-11	3.8933E-10	5.2559E-09
14	4.9869E-15	6.9816E-14	9.7743E-13	1.3684E-11	1.9158E-10

Tabla 7. Formación de especies Zn (II) en solución acuosa.

Constante de formación global β para Zn (II)					
B1	25118.8643				
B2	1				
B3	2.51E+14				
B4	3.16E+15				
pH	fZn²⁺	fZnOH⁺	fZnOH₂	fZnOH₃⁻	fZnOH₄²⁻
0	1	2.51E-10	1.00E-28	2.51E-28	3.16E-41
0.5	1	7.94E-10	1.00E-27	7.94E-27	3.16E-39
1	1	2.51E-09	1.00E-26	2.51E-25	3.16E-37
1.5	0.99999999	7.94E-09	1.00E-25	7.94E-24	3.16E-35
2	0.99999997	2.51E-08	1.00E-24	2.51E-22	3.16E-33
2.5	0.99999992	7.94E-08	1.00E-23	7.94E-21	3.16E-31
3	0.99999975	2.51E-07	1.00E-22	2.51E-19	3.16E-29
3.5	0.99999921	7.94E-07	1.00E-21	7.94E-18	3.16E-27
4	0.99999749	2.51E-06	1.00E-20	2.51E-16	3.16E-25
4.5	0.99999206	7.94E-06	1.00E-19	7.94E-15	3.16E-23
5	0.99997488	2.51E-05	1.00E-18	2.51E-13	3.16E-21
5.5	0.99992057	7.94E-05	1.00E-17	7.94E-12	3.16E-19
6	0.99974887	0.00025113	1.00E-16	2.51E-10	3.16E-17
6.5	0.99920629	0.0007937	9.99E-16	7.94E-09	3.16E-15
7	0.99749416	0.00250559	9.97E-15	2.51E-07	3.15E-13
7.5	0.9921115	0.00788062	9.92E-14	7.88E-06	3.14E-11

8	0.97525766	0.02449736	9.75E-13	0.00024497	3.08E-09
8.5	0.91964473	0.07304998	9.20E-12	0.007305	2.91E-07
9	0.66559776	0.1671906	6.66E-11	0.1671906	2.10E-05
9.5	0.10266126	0.08154674	1.03E-10	0.81546736	0.00032464
10	0.00392131	0.00984989	3.92E-11	0.98498877	0.00124003
10.5	0.00012525	0.00099492	1.25E-11	0.99491898	0.00396084
11	3.93E-06	9.87E-05	3.93E-12	0.98746586	0.01243146
11.5	1.21E-07	9.62E-06	1.21E-12	0.96170413	0.03828613
12	3.54E-09	8.88E-07	3.54E-13	0.88818344	0.11181567
12.5	9.00E-11	7.15E-08	9.00E-14	0.7152527	0.28474723
13	1.76E-12	4.43E-09	1.76E-14	0.44268836	0.55731163
13.5	2.53E-14	2.01E-10	2.53E-15	0.20076001	0.79923999
14	2.93E-16	7.36E-12	2.93E-16	0.07358756	0.92641244
