

35

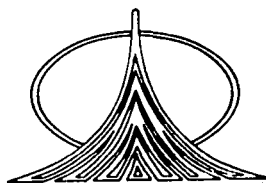


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

ADSORCIÓN SELECTIVA DE COMPUESTOS
ORGANOAZUFRADOS UTILIZANDO QUITOSANO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
J O S E A N T O N I O M E N D E Z O R O Z C O



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

OCTUBRE 2002.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**Facultad de Estudios
Superiores Zaragoza**

**Adsorción selectiva de compuestos
organoazufrados utilizando quitosano**

T É S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
JOSÉ ANTONIO MÉNDEZ OROZCO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

● MÉXICO D.F. ● OCTUBRE ● 2002 ●



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/064/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MENDEZ OROZCO JOSE ANTONIO
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

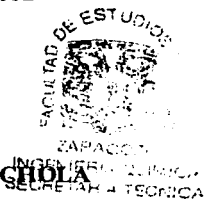
Presidente:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Vocal:	Dr. Jorge Arturo Aburto Anell
Secretario:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo
Suplente:	I.Q.I. Alejandro Rubio Martínez

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 29 de Julio del 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ANDRES AQUINO CANCHOLA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Para que pueda ser, he de ser otro
Buscarme entre los otros
Los otros que no son si no existo
Los otros que me dan plena existencia

Octavio Paz.

A mi familia y amigos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo, así como a mi asesor, por el apoyo que mi brindaron en el desarrollo del presente trabajo.

CONTENIDO

Introducción.....	1
Capítulo 1 Generalidades.....	3
1.1. Refinación del petróleo.....	3
1.1.1. Industria de la refinación.....	3
1.1.2. Refinación y medio ambiente.....	6
1.1.3. Compuestos contaminantes presentes en el petróleo.....	7
1.2. Procesos de desulfurización.....	10
1.2.1. Hidrodesulfuración (HDS).....	10
1.2.2. Biodesulfuración (BDS).....	11
1.2.3. Otros procesos de desulfurización.....	13
1.3. Reconocimiento y Estampado Molecular.....	14
1.3.1. Clasificación de la técnica de Estampado Molecular.....	18
1.3.2. Características y usos del estampado molecular.....	19
1.4. Quitosano.....	21
1.4.1. Características y usos del quitosano.....	21
1.5. Adsorción.....	25
1.5.1. Tipos de adsorción.....	27
1.5.2. Adsorción en fase líquida.....	30
1.5.3. Materiales adsorbentes.....	30
1.5.4. Cinética de adsorción.....	31
1.5.5. Modelos de isoterma de adsorción.....	32
1.5.6. Tipos de isoterma.....	34
1.6. Hipótesis.....	36
1.7. Objetivo general.....	36
1.7.1. Objetivos particulares.....	36

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2 Materiales y métodos.....	37
2.1. Reactivos.....	37
2.2. Equipo.....	37
2.3. Métodos.....	38
2.3.1. Estampado molecular del quitosano.....	38
2.3.2. Determinación del grado de acetilación (GA) del quitosano.....	39
2.3.3. Monitoreo cualitativo de la reacción de entrecruzamiento por espectrofotometría infrarroja (FTIR).....	42
2.3.4. Pruebas de adsorción.....	42
2.3.5. Grado de hinchamiento (Q).....	43
2.3.6. Adsorción de compuestos organoazufrados del diesel.....	44
Capítulo 3 Resultados y discusión.....	45
3.1. Monitoreo cualitativo de la reacción de entrecruzamiento.....	45
3.2. Cálculo del grado de acetilación del quitosano.....	46
3.3. Adsorción vs ligando.....	47
3.4. Reactividad cruzada.....	49
3.5. Cinética de adsorción.....	52
3.6. Efecto de la temperatura sobre la adsorción.....	53
3.7. Isotermas de adsorción.....	59
3.8. Adsorción de compuestos organoazufrados del diesel.....	64
Conclusiones.....	66
Glosario.....	68
Bibliografía.....	72

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

Los crudos del petróleo están constituidos de mezclas complejas de hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. Adicionalmente se encuentra una amplia variedad de compuestos derivados de nitrógeno, oxígeno y azufre. Estos últimos tienen la desventaja de envenenar a los catalizadores utilizados en las refinerías y automóviles, así como de ser altamente contaminantes puesto que son dañinos al planeta debido a las emisiones por combustión de importantes cantidades de azufre en forma de compuestos orgánicos, o bien en forma de partículas, óxidos de azufre y ácidos. Estos compuestos presentan efectos tóxicos y cancerogénicos (Kusk, 1981; Sabino, 1984).

En consecuencia, la normatividad del contenido de azufre en los productos petrolíferos se ha vuelto más restrictiva, pasando de un contenido máximo de 500 ppm de azufre en diesel a 15 ppm para el año 2006, según previsiones de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1998).

Diversas tecnologías permiten la eliminación de azufre de los combustibles. Entre ellas, la hidrodeshulfuración (HDS) es la estrategia más utilizada en las refinerías para la eliminación de este contaminante. El proceso de hidrodeshulfuración consiste en la hidrogenación catalítica de compuestos organoazufrados, para lo cual se utiliza una corriente rica en hidrógeno que reacciona con el azufre formándose ácido sulfhídrico (H_2S) (Monticello, 1998). Sin embargo, existen compuestos recalcitrantes, particularmente los poliaromáticos azufrados, tales como tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados que se encuentran finalmente en los productos petrolíferos, y en especial en el diesel.

Si bien ésta tecnología permite alcanzar los actuales niveles permitidos de azufre en los combustibles, su uso extensivo para alcanzar un mayor grado de desulfuración incrementa de manera importante los costos asociados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Lo anterior ha provocado que la industria petrolera se interese por tecnologías alternativas o emergentes como la biodesulfuración (BDS), la oxidación y el uso de adsorbentes.

La biodesulfuración que utiliza organismos vivos o sus enzimas para la eliminación de los compuestos organoazufrados es una alternativa atractiva, ya que tiene la ventaja de operar a condiciones ambientales y no requerir alimentación de hidrógeno. Sin embargo, la mayor parte de los microorganismos biodesulfuradores deja de producir las enzimas cuando sus requerimientos de azufre son satisfechos (Reichmuth, 2000).

El estampado molecular es una tecnología emergente que permite la síntesis de polímeros altamente estables que poseen propiedades de reconocimiento molecular selectivos (Krits, 1997), por lo que se puede sintetizar adsorbentes que separen de forma eficiente a compuestos organoazufrados.

Si bien la utilización de diversos polímeros sintéticos ha sido ampliamente estudiado (Sreenivasan, 1998; Castro, 2001), existen pocos estudios que utilicen como matriz polimérica a los polímeros naturales, a pesar de la gran variedad de polímeros naturales obtenidos a partir de fuentes agrícolas y silvícolas también llamados agropolímeros o biopolímeros. Destacan la celulosa, la lignina, el almidón, las pectinas, las gomas, las proteínas y de origen marino el quitosano.

Este último es un biopolímero biodegradable, funcional y barato, por lo que se pretende, mediante la técnica de estampado molecular, la formación de sitios específicos para la sulfona del dibenzotiofeno (DBTS), y así otorgar a la matriz polimérica una capacidad de adsorción selectiva y eficaz, con la finalidad de eliminar o reducir compuestos organoazufrados del diesel.

El presente trabajo incluye la síntesis de polímeros de quitosano entrecruzado así como el estudio de diversos parámetros que influyen en la adsorción de los compuestos organoazufrados.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1. Refinación del Petróleo

Los crudos del petróleo están constituidos de mezclas complejas de hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos, que generalmente vienen acompañados de sedimentos, agua y gas natural, por lo que deben implementarse las estrategias necesarias para la producción, separación y almacenamiento. Una vez que se retiraron estos elementos, el petróleo es enviado a los tanques de almacenamiento y a los oleoductos que lo transportarán hacia las refinerías o hacia los puertos de exportación. Una refinería es un enorme complejo donde el petróleo crudo se somete en primer lugar a un proceso de destilación o separación física y luego a procesos químicos que permiten convertir las moléculas de las fracciones más pesadas a moléculas más pequeñas. Estas fracciones destilan a temperaturas más bajas (Speight, 1998).

El gas natural rico en gases petroquímicos también se puede procesar en las refinerías para obtener diversos productos de uso en la industria petroquímica.

1.1.1. Industria de la Refinación

La refinación se cumple en varias etapas por lo que tiene numerosas torres, unidades, equipos y tuberías. Es algo así como una ciudad de plantas de proceso. Los procesos que se llevan a cabo en una refinería los podemos dividir en tres categorías (Figura 1).

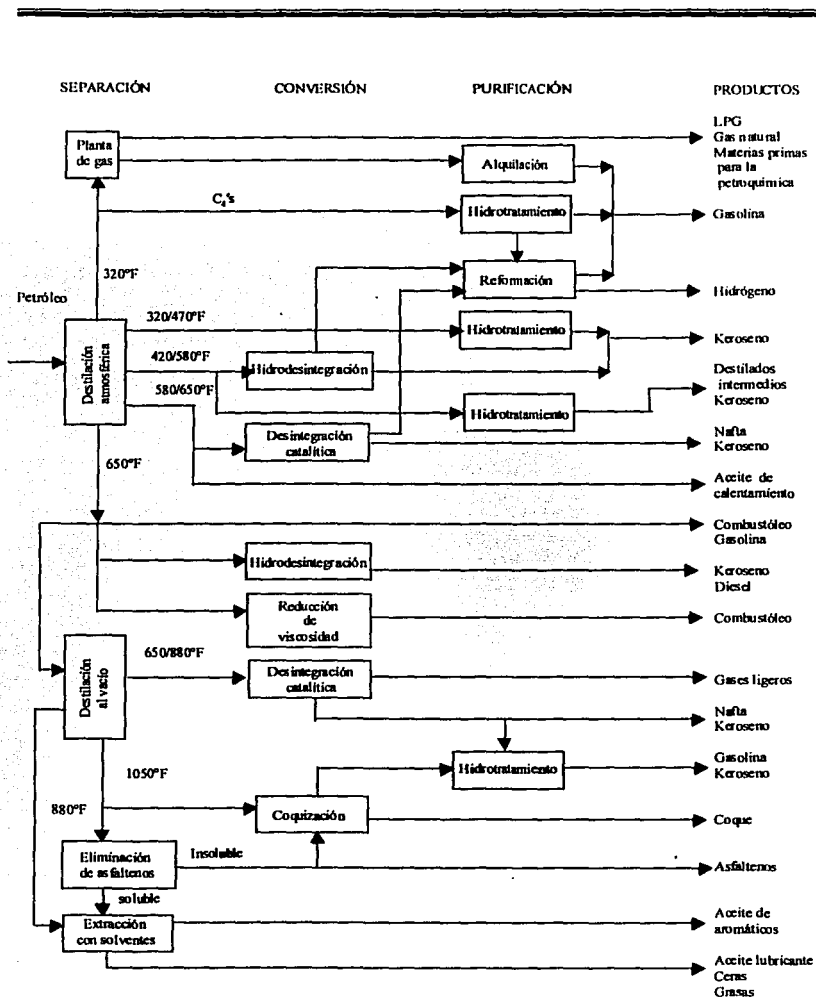


Figura 1. Esquema de refinación (Speight, 1998).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Procesos de separación: Estos procesos tienen por objeto dividir el crudo en sus diferentes fracciones, las cuales dependen del tipo de crudo que se está procesando.

Procesos de conversión: En estos procesos se lleva a cabo una transformación o alteración química de los constituyentes.

Procesos de purificación: Son procesos que remueven las impurezas y contaminantes que puedan tener los productos (Speight, 1998).

El primer paso de la refinación del petróleo crudo se cumple en las torres de "destilación primaria" o "destilación atmosférica". En su interior, estas torres operan a una presión cercana a la atmosférica y están divididas en numerosos compartimentos a los que se denomina "platos". Cada plato tiene una temperatura diferente y cumple la función de fraccionar los componentes del petróleo en: gasóleos, diesel, queroseno, turbosina, nafta y gases ricos en butano y propano. Algunos de estos cortes de petróleo como la turbosina, el queroseno y el diesel son productos finales, las demás corrientes se envían a otras torres y unidades para someterlas a nuevos procesos, al final de los cuales se obtendrán los demás derivados del petróleo.

Así, por ejemplo, la torre de "destilación al vacío" recibe el crudo reducido de la primera etapa y obtiene gasóleos pesados, bases parafínicas y residuos. La Unidad de desintegración catalítica (catalytic cracking) recibe gasóleos y crudos reducidos para producir fundamentalmente gasolina y gas propano. Las unidades de recuperación de vapores reciben los gases ricos de las demás plantas para producir gas combustible, gas propano, propileno y butanos. La unidad de reformado, isomerización y alquilación, producen combustibles con mejor comportamiento detonante. La planta de mezclas recibe las distintas corrientes de naftas para obtener la gasolina motor, extra y corriente. De todo este proceso también se obtienen azufre y asfaltenos. Los asfaltenos son la fracción más pesada del petróleo.

1.1.2. Refinación y medio ambiente

La industria de la refinación, vista como un proceso integral, consiste en la transformación del petróleo crudo en productos destilados y en materias primas para la industria petroquímica, debe cumplir tanto con las especificaciones técnicas y ambientales como con las limitaciones impuestas a la cantidad y calidad de las emisiones y efluentes producidos.

Los productos obtenidos de la refinación del petróleo fueron durante todo el siglo XX, y lo seguirán siendo en el futuro cercano, la fuente más importante de energía primaria. Esta industria ha evolucionado aceleradamente para satisfacer a un mercado en constante evolución, asociado estrechamente a la industria automotriz, ya que es sin duda la que mayor demanda tiene de los energéticos derivados del petróleo y por consiguiente, la que mayor impacto genera en el ambiente. El aumento en el número de automóviles, hace prever un crecimiento sostenido de la demanda, y de acuerdo con el grado de evolución de la tecnología de fuentes alternativas, se prevé que, en los próximos 25 años, alrededor del 70% de la energía será proveída por el petróleo (Aguilar, 2001).

Desde la década de los 70, la preocupación social por el ambiente se ha vuelto más generalizada. Esto se refleja en el establecimiento de normas cada vez más estrictas para combustibles y para las emisiones. Los requerimientos de calidad de los combustibles derivados del petróleo, han evolucionado en las últimas décadas como resultado de los efectos en la salud y en el medio ambiente asociados a las emisiones generadas por su utilización en motores y procesos industriales. De manera específica se ha limitado el contenido de plomo y azufre en combustibles. Esto ayudó a impulsar una serie de desarrollos tecnológicos en la industria de automotores que han dado pie a su vez a una demanda de mejores combustibles.

Estados Unidos es el país de referencia en México en cuanto a la reglamentación ambiental para los combustibles por lo que se siguen sus criterios muy de cerca.

La agencia de protección del medio ambiente de los Estados Unidos (USEPA) propone, en el documento Tier 2 Act, límites rigurosos para el contenido de azufre en el diesel y gasolina. El límite en diesel, es de 15 ppm para el año 2006, en contraste a las 500 ppm permitidas actualmente (USEPA, 1998). La necesidad de disminuir el contenido de azufre en combustibles, justifica el interés por nuevas alternativas tecnológicas que permitan obtener combustibles limpios.

Los grandes requerimientos ambientales en el diesel al 2006 serán:

- a) Eliminación casi total de azufre (15 ppm)
- b) Reducción sustancial de olefinas y aromáticos
- c) El control de calidad y especificaciones orientadas a las emisiones, por ejemplo menor emisión de partículas sólidas de tamaño pequeño (menor de 10 micrómetros) (Aguilar, 2001).

1.1.3. Compuestos contaminantes presentes en el petróleo

Los principales compuestos contaminantes del petróleo y sus fracciones contienen pequeñas cantidades de compuestos metálicos, y una amplia variedad de compuestos derivados de nitrógeno, oxígeno y azufre. El contenido de compuestos oxigenados llega a ser hasta el 2% en peso y estos se producen durante su tratamiento. Los compuestos de nitrógeno tienen concentraciones aproximadas de entre 0.001 hasta 0.5% en peso.

En cuanto al azufre, se sabe que su contenido se ha venido incrementando debido a la reducción en la producción de crudo ligero (Tabla 1 y Figura 3).

Los compuestos de azufre, tienen la desventaja de envenenar a los catalizadores utilizados en las refineries y automóviles, así como de ser altamente contaminantes puesto que son dañinos al planeta debido a las emisiones por combustión de importantes cantidades de azufre en forma de compuestos orgánicos, o bien en forma de partículas, óxidos de azufre y ácidos. Estos compuestos presentan efectos tóxicos y cancerogénicos (Kusk, 1981; Sabino, 1984).

En un análisis de los compuestos de azufre contenidos en una muestra de crudo se encontraron cuarenta y tres diferentes compuestos orgánicos de azufre. También se encontró presente en forma inorgánica como ácido sulfhídrico, y azufre elemental (Maldonado, 1973). De ellos, los mercaptanos y tiofenos son los tipos de compuestos encontrados en mayor concentración (Figura 2).

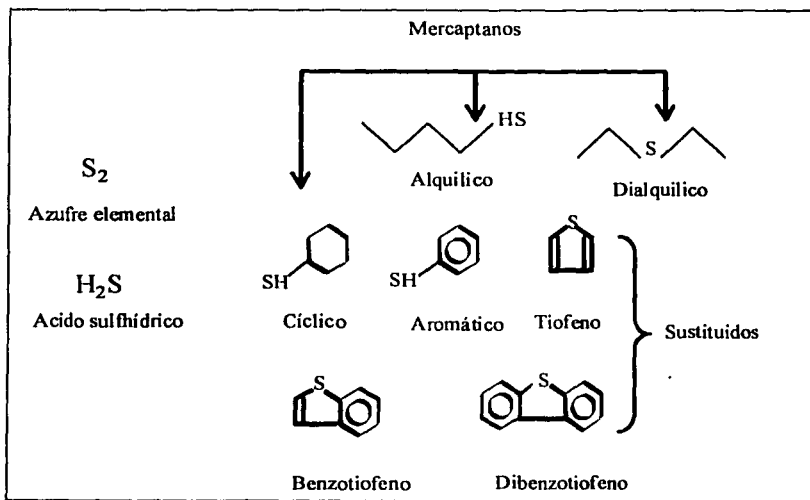


Figura 2. Estructuras de compuestos organoazufrados presentes en petrolíferos.

Por otro lado, los benzotiofenos son los compuestos más comunes en el diesel, y en general, se observa que al aumentar el peso molecular de la fracción de petróleo que se estudia, aumenta la proporción de tiofenos sustituidos que son el tipo de compuestos más difíciles de eliminar. La presencia de derivados aromáticos de tiofeno en virtualmente todos los crudos y su resistencia a la HDS ha permitido el uso del dibenzotiofeno como un compuesto modelo en investigaciones de desulfuración de aceites crudos.

1.2. Procesos de desulfuración

1.2.1. Hidrodesulfuración (HDS)

Hasta la fecha la hidrodesulfuración ha sido el más versátil de los procesos petroleros, con gran flexibilidad de operación con respecto a las cargas de alimentación, ya que se pueden alimentar diferentes tipos de crudos, como el crudo tipo Olmeca, Istmo, Maya, etc. Las plantas hidrodesulfuradoras se diseñan para procesar diferentes tipos de carga que van desde nafta ligera hasta mezcla de gasóleos y aceites lubricantes, que modificarán el arreglo o la distribución de las diversas operaciones y equipos que intervienen en el proceso.

El proceso de hidrodesulfuración consiste en la hidrogenación catalítica a altas presiones (150-250 psig) y temperaturas elevadas (200-450°C) de los compuestos de azufre que están presentes en las diversas cargas; para lo cual se utiliza una corriente rica en hidrógeno la cual elimina el azufre, como ácido sulfhídrico (H₂S) (Monticello, 1998). Con este procedimiento se satisface la regulación actual de 500 ppm de azufre en diesel.

El factor que limita la extensión de la eliminación de azufre, es la velocidad de reacción y esta depende en gran parte de la estructura de los compuestos azufrados presentes en la carga. En general, la velocidad de hidrogenación disminuye conforme la estructura de la molécula se complica, siendo los poliaromáticos azufrados tales como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, refractarios a la HDS.

Una HDS más profunda (debajo de 200 ppm) implica altos costos por la necesidad de emplear temperaturas aun más altas (265-425°C), incrementar la presión (1103-1470 psig) y utilizar importantes cantidades de hidrógeno (290-1260 scf/bbl) (Speight, 1998; González, 1996). Por otra parte, el envenenamiento del catalizador requiere regularmente un reemplazo, provocando un incremento del coste operacional.

1.2.2 Biodesulfuración (BDS)

Existen dos tipos generales a través de los cuales se logra la oxidación del azufre; el primero implica la biodegradación del esqueleto de carbono del compuesto (Kodama, 1973), la segunda es más selectiva y sólo ataca al átomo de azufre de los compuestos organoazufrados (Malik, 1978). Una regulación más severa del contenido de azufre, la demanda mundial en aumento de energéticos, el agotamiento de reservas de petróleo ligero y la explotación de nuevos depósitos de petróleo pesado han hecho que la industria de petróleo se interese en investigar y desarrollar la aplicabilidad de la BDS.

En los últimos 10 años se han alcanzado notables avances en el aislamiento e identificación de nuevas cepas desulfurizadoras específicas como; *Brevibacterium* (Van Afferten, 1990), *Pseudomonas* (Monticello, 1985), *Gordona* (Rhee, 1998), *Rhodococcus* (Kodoma, 1973; Gallagher, 1993; Kilbane II, 1994; Ohshiro, 1999; Folsom, 1999).

En condiciones aerobias, *Rhodococcus erythopolis* desulfura una corriente de diesel con 260-1900 ppm de azufre hasta un 70%, en un tiempo que va de 2 a 6 horas de reacción (Monticello, 1996). Estas cepas atacan selectivamente al átomo de azufre de los compuestos organoazufrados, liberando hidroxibifenilo y sulfato como productos. La vía metabólica implica 4 enzimas: 2 monooxigenasas, una sulfinasa y una flavin reductasa que se le conoce con el nombre de Vía 4S (Kilbane II, 1991). Sin embargo el grado de conversión, la inhibición de la célula por el sustrato y el volumen de agua utilizada limitan hasta ahora su uso industrial.

La utilización de enzimas en la desulfurización, también se ha investigado debido a su mayor utilidad tecnológica en medios hidrofóbicos, por ejemplo, disolventes orgánicos y combustibles. Esta aplicación, tendría por lo menos tres ventajas comparadas con la utilización de células completas, es decir, mayor actividad por la disminución en el contenido de agua, estabilidad termodinámica y una mejor transferencia de masa (Klibanov, 2001). Recientemente, se ha demostrado la capacidad de biotransformación de sustratos poliaromáticos azufrados por enzimas, por ejemplo las *peroxidasas* (Ayala, 2000) y algunas hemoproteínas no enzimáticas como el *citocromo C* (Torres, 1996).

1.2.3. Otros procesos de desulfuración

Una nueva tecnología de adsorción de azufre en combustibles llamada "S-Zorb" desarrollada por Phillips Petroleum, alcanza un contenido de azufre menor a 10 ppm para gasolina con un costo de 0.9-1.2 centavos/galón, mientras que para diesel, "S-Zorb-diesel" se encuentra en desarrollo. Sin embargo, esta tecnología requerirá temperaturas más altas para poder tratar los compuestos organoazufrados de alto peso molecular, así como una corriente de hidrógeno para regenerar el adsorbente.

Otra tecnología poco convencional propuesta por Unipure Corp. y Texaco es la oxidación de azufre usando peróxido de hidrógeno. Como la oxidación de los compuestos organoazufrados ocurre en la interfase de una emulsión de petróleo y agua, es necesario romper la emulsión para recuperar el petróleo desulfurado y el compuesto de azufre oxidado, el cual, se encuentra en la fase acuosa (Kasumasa, 2001). Para poder llevar a cabo esta tecnología, es necesario usar un volumen importante de agua para formar la emulsión (65-69 %) y así lograr una mejor recuperación del aceite. Resulta evidente que este proceso no puede ser aplicado en la refinación del petróleo y sus derivados debido a la disminución del volumen tratado y del valor calorífico de los combustibles.

Varias tecnologías se han propuesto para la eliminación del azufre en el petróleo, por ejemplo utilizando adsorbentes como el carbón activado o utilizando oxidantes químicos como peróxido de hidrógeno, sodio, litio, hidrosulfuro de sodio (NaHS), etc. Sin embargo, estos procedimientos son altamente especulativos, además que ninguno de estos métodos ha resultado viable en procesos de comercialización, es decir, no justifican la inversión de capital (Aitani, 2000).

Por lo tanto, todas estas tecnologías tratarán en el mediano plazo con crudos de alto contenido de azufre, regulaciones rigurosas, así como a los costos elevados de los equipos especiales y problemas asociados a la implementación a gran escala (González, 1996).

1.3. Reconocimiento y estampado molecular

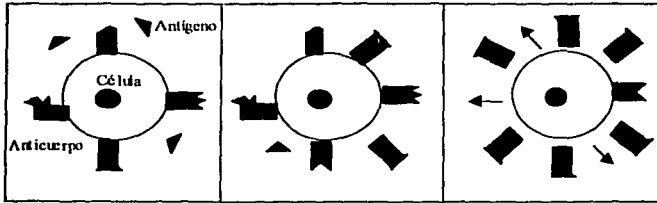
La técnica de estampado molecular (*molecular imprinting technique*) es una atractiva estrategia para crear sitios de reconocimiento molecular en una matriz polimérica (Sellergren, 1996; Mosbach, 1996; Steink, 1995). Estos sitios son estereoespecíficos, es decir, adquieren la forma de una molécula patrón, por lo que poseen alta selectividad y afinidad constante (Kritz, 1997). Para poder explicar la naturaleza del reconocimiento molecular así como la metodología para su preparación, debemos mencionar las teorías de formación de los anticuerpos.

De manera simple, la teoría de selección clónica de la inmunidad establece que un antígeno selecciona a partir de una variedad de linfocitos aquéllos con los receptores adecuados para reaccionar con una parte del antígeno. Como resultado de la interacción, linfocitos específicos son activados y proliferan (expansión clónica). Estos ahora pueden secretar anticuerpos que se combinarán con los antígenos. Si el antígeno es parte de la superficie de un virus o bacteria, el anticuerpo lo señala como cuerpo extraño y entonces es digerido y degradado por células fagocíticas (Fordsdyke, 1995). Antes de la aparición de esta teoría, existían dos conceptos para explicar este mecanismo: la teoría de la selectividad y la teoría instruccional.

Ehrlich postuló en 1900 la teoría de la selectividad que establece la existencia de una gran variedad de anticuerpos presentes en la superficie de las células. Al presentarse un antígeno (agente extraño), éste interacciona con el anticuerpo específico, lo que promueve la formación de más copias de ese mismo anticuerpo por la célula.

Posteriormente, la teoría instruccional fue propuesta por Breinl y Haurowitz en 1930, la cual dice que la formación de un anticuerpo ocurre en la presencia de un antígeno, el cual sirve como plantilla para la formación del anticuerpo (Sellergren, 2001) (Figura 4).

Teoría de la selección



Teoría de instruccional

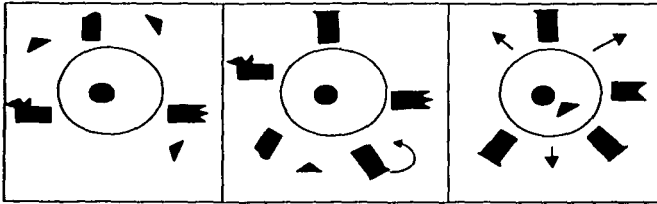


Figura 4. Teorías que explican la formación de un anticuerpo.

A partir de estas observaciones, comenzó a desarrollarse la idea de construir materiales sintéticos que posean los mecanismos de reconocimiento molecular encontrado en los anticuerpos y en las enzimas, es decir, que sean biomiméticos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La técnica de estampado molecular involucra la polimerización de monómeros en presencia de una molécula patrón o ligando en un disolvente, también llamado porógeno. Una vez que se han formado las cavidades estampadas por las moléculas del ligando, se fija la matriz polimérica con un agente entrecruzante (compuesto bifuncional) mediante una reacción de entrecruzamiento o por medio de una reacción de copolimerización (Figura 5). Finalmente el ligando es retirado mediante extracción con un solvente de mayor polaridad (Kritz, 1997; Dabulis, 1992; Ramström, 1998; Umpleby, 2001).

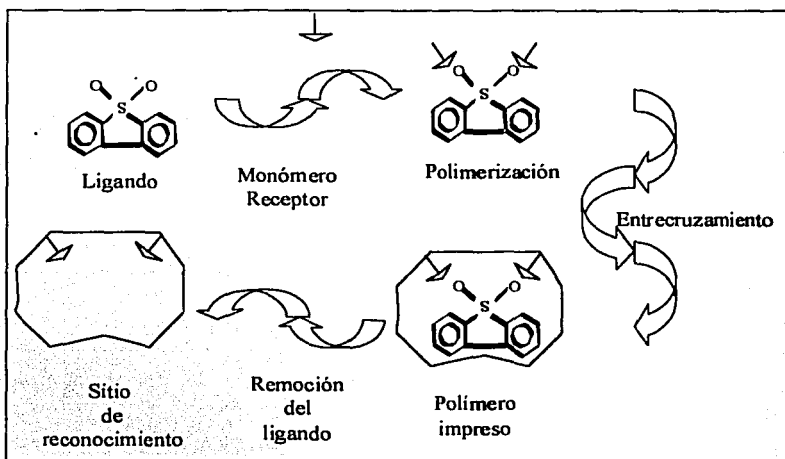


Figura 5. Técnica de estampado molecular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el caso particular de matrices poliméricas preformadas, el polímero es disuelto en una solución del compuesto de interés y de acuerdo con la ley de acción de masas, los dos formarán numerosos complejos aún si la afinidad inherente es baja (Dabulis, 1992). El polímero resultante también formará estas cavidades estampadas por las moléculas del ligando que pueden ser fijadas como se mencionó anteriormente (Figura 6). Las matrices de polímeros naturales no entrecruzados como: quitosano, almidones, proteínas, acetato de celulosa, etc. sólo se fijan temporalmente alrededor del ligando debido a la falta de un puente que una las diferentes cadenas poliméricas. De esta forma, el reconocimiento molecular puede perderse por relajación de la matriz polimérica al contacto con un solvente polar, por ejemplo, agua (Vivek, 1999), así como exposición a factores ambientales. Resulta entonces importante fijar esta matriz.

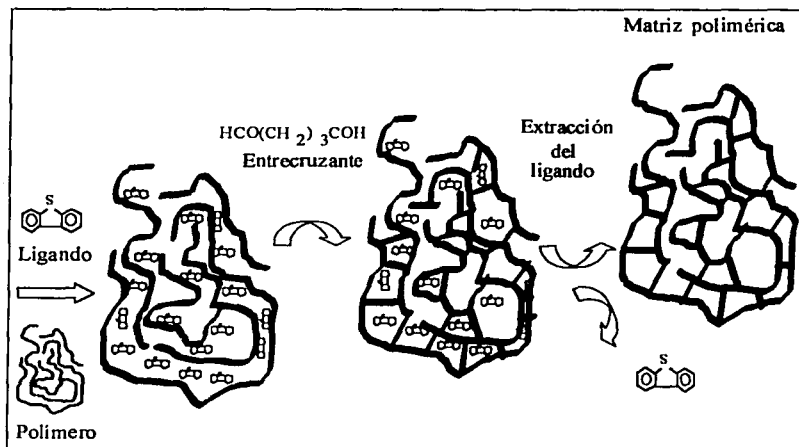


Figura 6. Estampado molecular de un polímero

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3.1. Clasificación de la técnica de estampado molecular

El reconocimiento molecular entre el ligando (molécula patrón) y el material dependerá del tipo de interacción que formen, es decir, de la fuerza del enlace que se lleve a cabo, por lo que la técnica de estampado molecular se clasifica en: sistemas prearreglados y por auto ensamble. En el estampado molecular por autoensamble, las fuerza que intervienen son de tipo covalente (Wolff, 1990). En tanto que para los sistemas prearreglados, las interacciones, que se presentan son débiles, por ejemplo, puente de hidrógeno (Andersson, 1990), enlace iónico (Dhal, 1991), fuerzas hidrofóbicas (Nicholls, 1995) y fuerzas de van der Waals (Dickert, 1998) (Figura 7). La presencia y disposición de funciones químicas específicas en sitios de la cadena polimérica, así como la microestructura del polímero entrecruzado (Hosoya, 1999), son determinantes en la especificidad y accesibilidad con que la molécula objetivo es adsorbida por la matriz polimérica.

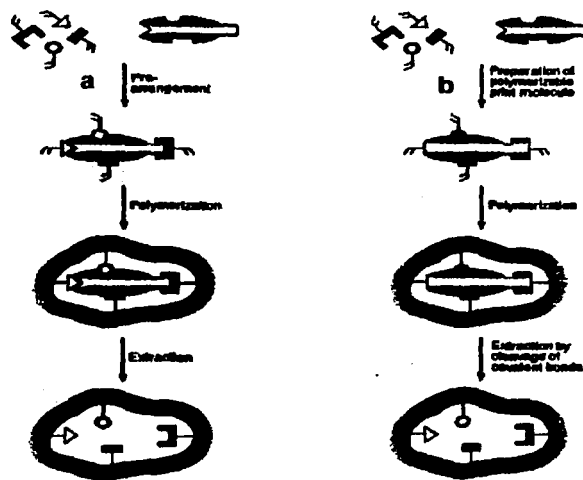


Figura 7. Estampado molecular por sistemas prearreglados (a) y autoensamble (b).

1.3.2. Características y usos del estampado molecular

Algunas características de los materiales estampados molecularmente se resumen en la Tabla 2.

Característica	Descripción
Estabilidad física	Resistencia contra estrés mecánico, altas presiones y temperaturas elevadas
Estabilidad química	Resistencia contra ácidos, bases, solventes orgánicos y iones metálicos
Duración en almacenamiento	Varios años sin pérdida de propiedades y memoria de reconocimiento
Capacidad de adsorción	0.1 –1.0 mg molécula impresa/g de polímero
Memoria de estampado	Uso repetido (más de 100 veces)
Rendimiento de recuperación	Mayor al 95%

Tabla 2. Características de los polímeros estampados molecularmente (Ramström, 1998)

La técnica de estampado molecular resulta de gran interés en procesos de separación. Por ejemplo, Masakazu (1999) obtuvo una membrana de acetato de celulosa que se puede aplicar a la resolución de mezclas racémicas de aminoácidos. El estudio se realizó con ácido glutámico y permitió la separación del enantiómero L o D en función de la membrana estampada.

El estampado molecular se usa en la producción de bioadsorbentes con selectividad frente a bifenilos policlorados (PCB's) que se encuentran en gas natural, combustibles y efluentes residuales. El uso de una proteína hidrofóbica (lipasa) estampada molecularmente permitió la separación de 209 de estos compuestos (Kilbane II, 1998).

El estampado molecular permite también la introducción de actividad catalítica, a través de un análogo del estado de transición, a una proteína que inicialmente no cuenta con actividad enzimática. En efecto, Slade (1997) logró obtener una albúmina bovina que cataliza la reacción de deshidrofluoración del 4-fluoro-(4-(p-nitrofenil)butan-2-ona) por medio del estampado de N-isopropil-4-nitrobenzil-amina como análogo del estado de transición. Se obtuvo una constante catalítica (k_{cat}) de 8.9 min^{-1} para la proteína estampada en solución acuosa con pH neutro mientras que la proteína no estampada tiene una k_{cat} de $2.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, es decir, 4 ordenes de magnitud inferior.

Por otro lado, el 2-hidroxi-etil-metacrilato (HEMA) y β -ciclodextrina mediante una reacción de copolimerización son utilizados para el estampado molecular de esteroides como el colesterol. Se obtuvo una adsorción del 17.6 mg de colesterol/gpol cuando la matriz polimérica no está estampada mientras que la matriz estampada tuvo una capacidad de adsorción de 46.8 mg de colesterol/gpol (Sreenivasan, 1998).

1.4. Quitosano

El quitosano (2→4)-2-amino-2-desoxy-D-Glucosa es un derivado de la quitina (2→4)-2-acetamido-2-desoxy-D-Glucosa, que de acuerdo a su conformación, existe como α -quitina y β -quitina, siendo ésta última la más abundante.

El quitosano se obtiene mediante una N-desacetilación alcalina de la quitina. Los rangos de desacetilación van desde un 70 a un 95% dependiendo del método utilizado (Muzarelli, 1973). Por ejemplo, en un tratamiento con una solución al 40% de Hidróxido de sodio (NaOH) a 120°C y de 1 a 3 horas de reacción se consigue una desacetilación del 70%. La técnica de Horowitz propone el tratamiento de la quitina con Hidróxido de potasio sólido por 30 minutos a 180°C logrando remover el 95% de los grupos acetilo. El proceso utilizado es de suma importancia ya que la calidad y las propiedades del quitosano como su pureza, viscosidad y peso molecular dependen de las condiciones de obtención.

1.4.1. Características y usos del quitosano

Después de la celulosa, el quitosano es uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza, se encuentra como parte estructural de los caparzones de los crustáceos, en la cutícula de los insectos y en la pared celular de algunos hongos y microorganismos (Muzarelli, 1997).

El quitosano no es tóxico, es biocompatible, biodegradable y posee bioactividad (Oungbho;1997).

El quitosano no es soluble en agua, bases y solventes orgánicos, pero se puede solubilizar mediante la protonación de sus grupos amino en medios ligeramente ácidos (pH 6.0) con ácido acético o bien con ácido fórmico.

El quitosano también se disuelve en ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, el ácido hidrocblórico, ácido perclórico y ácido fosfórico (Matteheus, 2000).

El quitosano, contiene un grupo amino primario libre por cada unidad de glucosamina (gluc) que puede reaccionar con aldehídos, cetonas, ácidos clóricos, ácidos anhdros y con epóxidos (Muzzarelli, 1989) (Figura 8).

El quitosano tiene gran cantidad de aplicaciones en áreas como el tratamiento de agua residual, medicina, farmacia, cosmetología, biotecnología, agricultura etc. (Tabla 3).

El quitosano es utilizado en la remoción de iones metálicos de aguas residuales por su naturaleza iónica (Hirano, 1984; Kumar, 1998). El quitosano es un excelente agente coagulante y floculante (Vivek, 2000) por lo que se usa en la separación de sustancias con características electronegativas como algunas proteínas, aminoácidos, sólidos y colorantes.

En el área farmacéutica, el quitosano se utiliza principalmente en la microencapsulación de principios activos (Yao, 1995). En la industria del papel se utiliza como aditivo en la elaboración de papeles con cualidades especiales, como en la fabricación de papel fotográfico (Aizawa, 1998)

El quitosano es un inhibidor de la actividad de hongos y bacterias (Mark, 1985) por lo que es utilizado en la industria cosmética, en agricultura, etc. También se usa como aditivo en la preparación de biomateriales (Collumbell, 1998) como vendas, esponjas, piel artificial, venas artificiales, lentes de contacto, etc. En biotecnología, se utiliza en la inmovilización de enzimas y células (Katayama, 1988) para mejorar la estabilidad catalítica. Con el quitosano se elaboran membranas (Qurashi, 1992), las cuales se pueden utilizar en procesos donde se involucre el control en la permeabilidad (diálisis) y en procesos de osmosis inversa. Dichas membranas se preparan de varias formas; por evaporación de solventes, entrecruzamiento con reactivos bifuncionales, quelación con compuestos aniónicos o complejos con otros polímeros y proteínas.

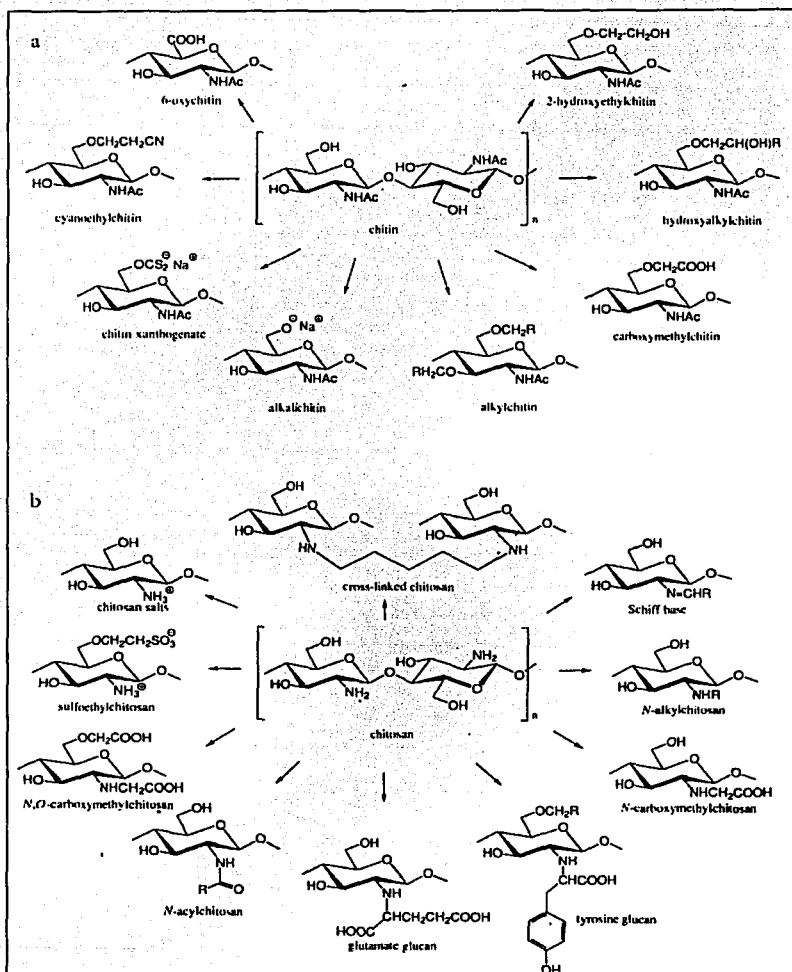


Figura 8. Derivados de la quitina (a) y quitosano (b). (Muzarelli II, 1997)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Derivado de quitosano	Grupo funcional	Usos potenciales
N-Acil -quitosano	Formil, acetil, propionil, butiril, benzoil, lauroil, succinil, acetoxibenzoil, etc.	Textiles Membranas Instrumentos Médicos
N-Carboxi-alquil-quitosano	Carboxibencil, glicina glucano (carboximetil), alanina glucano, fenilalanina glucano, tirosina glucano, serina glucano, metionina glucano, leucina glucano, etc.	Cromatografía
Metales	Paladio, cobre, plata y yodo	Catálisis Fotografía Insecticidas Nutrición
Resinas semisintéticas (copolímeros)	Metil metacrilato, poliurea-uretano, poli(amida-éster) y acrilamida-anhidrido maleico	Textiles Membranas
Complejos de polisacáridos naturales	Cianoetil, hidroxietil glicol, glutaraldehído, uracil, adenina, estreptomina, ácido tanínico etc.	Fluculación Enzimología Filtración Diálisis Papeles especiales Inmovilización

Tabla 3. Aplicación de diversos derivados del quitosano (Majeti, 2000).

1.5 Adsorción

Los fenómenos de superficie son de gran interés, tanto desde el punto de vista teórico como práctico, y entre ellos se destaca el comúnmente conocido como adsorción. Se dice que la adsorción es un fenómeno de superficie, es decir en dos dimensiones donde el equilibrio se alcanza rápidamente.

La adsorción se distingue de la absorción en que ésta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en la superficie como en la adsorción. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción (Turbert, 1995).

El término de adsorción se introdujo por primera vez por H. Kayser y E. du Bois-Reimond en 1881 (West, 1995). La adsorción desde su descubrimiento hasta ahora es muy usada en procesos de recuperación y purificación en las industrias aceitera, refinación de azúcar, tratamiento de efluentes, control de contaminantes (Duff, 1998; Casado, 1985), en catálisis heterogénea (Turbert, 1995), catálisis enzimática (Atakis, 1991; Synder, 1995), secado de hidrocarburos (Sudhir, 1991), etc.

La adsorción es la acumulación o aumento de la concentración de una sustancia en la frontera o región que separa dos fases, comúnmente llamada interfase. En el caso en que una de las fases sea un sólido la adsorción se define como la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a la superficie del sólido adsorbente (Perry, 1997; Mc Cabe, 1991).

La teoría de Laplace explica la fuerza de adsorción, admitiendo que las moléculas de los gases y de los líquidos están sometidas a unas fuerzas que tienden a llevarlas al interior, estas fuerzas en los líquidos son las responsables de la tensión superficial. En los sólidos, no se manifiestan de manera directa, dada la rigidez de la colocación de sus moléculas pero el equilibrio que acompaña a su repartición permite que sobre la superficie del sólido se fijen las moléculas de otros cuerpos móviles que puedan chocar con ella.

La adsorción tiene lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con una disolución. Una capa de moléculas del soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. En el interior del sólido, las moléculas están rodeadas totalmente por moléculas similares sometidas a fuerzas equilibradas. Al sólido se denomina adsorbente y al soluto a adsorber se denomina adsorbato. La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros, en puntos específicos. De esta manera, la capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente.

La adsorción se fundamenta esencialmente en tres pasos consecutivos:

- 1) Transporte del soluto a través de una película superficial en el exterior del adsorbente.
- 2) Difusión del soluto dentro de los poros del adsorbente
- 3) La adsorción del soluto en la superficie interna de los poros y espacios capilares del adsorbente.

En muchos casos, el adsorbato se fija tan fuertemente que permite una separación completa de dicho componente desde un fluido sin apenas adsorción de otros componentes. El adsorbente puede regenerarse con el fin de reutilizarlo varias veces y obtener el adsorbato en forma concentrada o prácticamente puro.

Los sistemas de adsorción a gran escala utilizan generalmente pequeñas partículas de adsorbente en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente hasta que el sólido es saturado. Estos sistemas pueden ser divididos en dos clases: sistemas de flujo continuo a contracorriente entre la alimentación y el lecho adsorbente, y sistemas cíclicos intermitentes, en los que el lecho adsorbente es saturado y regenerado en una manera cíclica.

1.5.1. Tipos de adsorción

Las sustancias adsorbidas pueden ser retenidas en la superficie por fuerzas de naturaleza distinta lo cual nos lleva a la distinción de dos principales tipos de adsorción: adsorción física y adsorción química.

Las fuerzas que causan la adsorción física son la fuerza de van der Waals y las interacciones electrostáticas, que comprenden; la polarización, y las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. La contribución de van der Waals está siempre presente mientras que las contribuciones electrostáticas son significativas únicamente en adsorbentes como las zeolitas que presentan estructura iónica (Linaite, 1976).

La adsorción física no requiere de energía de activación y por consiguiente ocurre tan rápido como las moléculas golpeen la superficie, sin embargo en adsorbentes finamente porosos tales como las zeolitas y algunos carbones se observa una lenta adsorción, ya que el proceso depende de la velocidad de difusión del adsorbato dentro de los poros finos (Satterfield, 1980).

La adsorción física es siempre exotérmica y se caracteriza por tener entalpia baja, del orden de 10000 calorías o menos por mol de adsorbato (41.8 kJ/mol). Este tipo de adsorción generalmente ocurre a bajas temperaturas donde la adsorción puede ser fácilmente reversible y el equilibrio se establece muy rápidamente a menos que ocurra una difusión a través de los poros finos. Ciclos de adsorción y desorción pueden realizarse repetidamente sin cambio en la naturaleza del adsorbato, incrementando o disminuyendo alternativamente la presión o la temperatura (Satterfield, 1980).

Si las fuerzas que actúan son análogas a las de un enlace químico, es decir, existe una atracción coulombica de iones de carga opuesta o formación de enlace coordinado, el proceso se llama adsorción química. La adsorción química es usualmente exotérmica pero es posible que sea endotérmica. La entalpía de adsorción es más importante y varía desde 20000 hasta 100000 calorías (83-418 kJ/mol), lo que nos indica una ligadura más firme.

En la adsorción química, se requiere de mayor tiempo para que se establezca el equilibrio. El efecto de la temperatura sobre la cantidad de material adsorbido varía de forma compleja para diferentes sistemas, pero a diferencia con la adsorción física, se incrementa a temperaturas más elevadas, particularmente arriba del punto de ebullición. La adsorción química puede o no ser reversible y en general solo se ve afectada si la temperatura es alta.

A diferencia de la adsorción física, la adsorción química es altamente específica, esto significa que ocurrirá únicamente si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con el adsorbente. La cantidad adsorbida puede variar ampliamente con la naturaleza de la superficie y su previo tratamiento. Además, la adsorción química se limita normalmente a una sola capa de moléculas (monocapa) unida a la superficie.

Los aspectos generales que distinguen la adsorción física de la adsorción química se resumen en la Tabla 4.

	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Entalpía	Baja entalpía de adsorción (5-40 kJ mol ⁻¹)	Alta entalpía de adsorción (83-418 kJ mol ⁻¹)
Especificidad	Poco específica	Altamente específica
Saturación	Monocapas o multicapas	Únicamente Monocapas
Naturaleza De la Adsorción	No hay disociación de especies adsorbidas, ni transferencia de electrones, aunque puede haber polarización Reversible	Puede involucrar disociación y transferencia de electrones para la formación del enlace Irreversible
Temperatura.	Significativa a temperaturas Bajas	Significativa a altas temperaturas
Cinética	Rápida No es un proceso activado	Variable Suele ser activada

Tabla 4. Características de la adsorción física y química (Ruthven, 1984)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.2. Adsorción en fase líquida

En sistemas sólido-líquido, generalmente la adsorción de sustancias es muy selectiva entre el disolvente y el soluto, pues raramente se adsorben los dos. Si hay más de un soluto presente, probablemente se adsorberá uno de ellos con preferencia sobre los demás, desafortunadamente, la adsorción multicomponente es complicada por las interacciones y la competencia que se da entre adsorbatos y adsorbente.

El grado de adsorción de una sustancia esta determinado principalmente por la forma en que esta afecta la tensión interfacial del disolvente. Las sustancias que tienen un mayor efecto en la disminución de la tensión interfacial, son las que se adsorben con más facilidad y en mayor cantidad.

En forma general para compuestos orgánicos, cuanto más alto es el peso molecular y más compleja es la estructura, mayor es la facilidad con que se adsorbe. Por ejemplo, los compuestos aromáticos son mejores adsorbatos que los parafínicos en un sistema de carbón activado (Maron, 1958).

La adsorción a partir de una fase líquida se utiliza para separar componentes orgánicos, impurezas coloreadas, para retirar agua de líquidos orgánicos, se utiliza también para la recuperación de compuestos de reacción.

1.5.3. Materiales adsorbentes

En general los adsorbentes son materiales sólidos, naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina, es decir son muy porosos y de gran superficie de contacto.

Físicamente son sustancias pulverizadas o granulares, de tamaño variable y superficie específica (Mc Cabe, 1991).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los mejores adsorbentes son aquellos cuyo grano es esférico y pequeño, ya que disminuyen la formación de canales. Otras características deseables en los adsorbentes son: granos resistentes, indeformables, no deben hincharse al contacto con los líquidos, químicamente deben resistir a los adsorbatos y sus disoluciones así como a su regeneración o elución (Perry, 1997).

Los principales adsorbentes industriales son: los carbones activados de origen animal o vegetal; tierras de Batán, Fuller, bentonitas, bauxitas, diatomeas, etc. Así como geles inorgánicos como la alúmina activada, la sílica gel y por último las mallas o tamices moleculares (Mc Cabe, 1991).

1.5.4. Cinética de adsorción

La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de una reacción elemental.

$$V = KC^x$$

Donde x es el orden cinético, K la constante de velocidad y C es la concentración de adsorbato. Si la constante K se expresa por la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$V = C * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{En donde:}$$

E_a es la energía de activación para la adsorción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.5. Modelos de isotermas de adsorción

La adsorción suele determinarse midiendo la disminución de la concentración de la sustancia adsorbida en la fase líquida. Si se pone en contacto una solución de concentración (C) con un adsorbente se observa que la concentración disminuye hasta un valor de equilibrio. La cantidad adsorbida es función de cuatro factores:

1. La cantidad de adsorbente (fase sólida)
2. La concentración de adsorbato
3. La temperatura
4. La difusión del adsorbato (que a su vez depende del tamaño de poro y del ligando).

La curva que resulta al graficar la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y su concentración al equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Para el caso de gases, la concentración viene generalmente dada como fracción molar o como presión parcial. Cuando se trata de líquidos, la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original (q = Capacidad de adsorción).

Varias isotermas se han establecido teóricamente y pueden estar basadas en cinética, estadística, termodinámica o ser de tipo empírico. Existen varios modelos que describen las principales aproximaciones que hacen posible pronosticar las formas de las isotermas de adsorción. Mediante la linearización de estas ecuaciones se calculan las variables asociadas a cada ecuación (Tabla 5).

Nombre	Ecuación	Consideraciones
Langmuir (Daniels, 1980; Lobo, 1974)	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + C_e}, \quad b = \frac{K_{adsorción}}{K_{desorción}}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e}$	<ul style="list-style-type: none"> - Las moléculas adsorbidas no interactúan y los sitios activos son idénticos y solo pueden adsorber una molécula - Bajas concentraciones
Freundlich (Oudar, 1975)	$q_e = K C_e^m \quad \text{Si } m = 1 \text{ Homogéneo}$ $q_e = K C_e \quad \text{isoterma lineal}$ $\ln(q_e) = \ln(K) + m \ln C_e$	<ul style="list-style-type: none"> - Se creó con el fin de predecir la isoterma de adsorción de gases en sólidos - Altas concentraciones
Langmuir-Freundlich (Umpleby II, 2000)	$q_e = \frac{b q_m C_e^m}{1 + C_e^m}$ $\ln(q_e) = \ln(b q_m^2) + m \ln C_e$	<ul style="list-style-type: none"> - Se aplica a bajas y altas concentraciones
Brunauer Emet y Teller (BET) (Adamson, 1990; Gabor, 1994)	$q_e = \frac{q_m \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right) + \left\{1 + (\alpha - 1) \frac{C_e}{C_s}\right\}}$ $\alpha = \frac{K_m}{K_i}, \text{ si } C_s \ll C_m$ $\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m \alpha} + \left(\frac{\alpha - 1}{q_m \alpha}\right) \frac{C_e}{C_s}$	<ul style="list-style-type: none"> - Cada una de las moléculas adsorbidas se considera como un lugar posible para la adsorción en una segunda, tercera capa, etc. - El calor de adsorción de la primera capa (Q_1) es mayor a de las capas subsiguientes (Q_v) - Concentraciones altas

* q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio, q_m = Capacidad de adsorción de la monocapa, C_e = Concentración de equilibrio, C_m = Concentración de la monocapa, C_s = Concentración de saturación, K = velocidad de adsorción, i = capa.

Tabla 5. Modelos de isothermas de adsorción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.6. Tipos de isotermas

Se ha observado diferentes tipos de isotermas de adsorción (Figura 9).

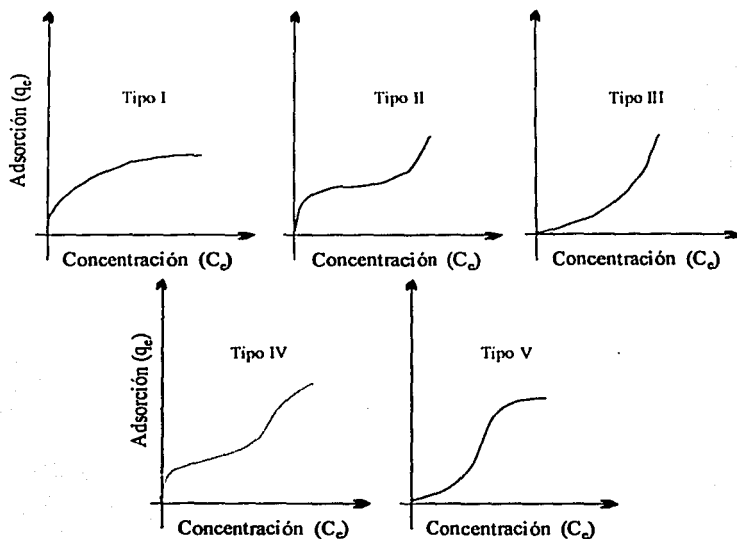


Figura 9. Formas de las isotermas de adsorción según Bronauer (Smith I, 1997).

En las isotermas tipo I, la cantidad de una molécula adsorbida para una cantidad dada de adsorbente se incrementa con relativa rapidez mientras pasa el tiempo y después más lentamente, conforme la superficie comienza a cubrirse con estas moléculas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es característica de la adsorción física de vapores por sustratos sólidos cuyos poros son lo suficientemente pequeños para evitar las películas más espesas que la constituida por una capa simple, es a menudo referida como la de tipo Langmuir.

La Isotherma tipo II en forma de S o sigmoide es comúnmente encontrada en estructuras no porosas, en el punto de inflexión ocurre un cambio repentino que nos indica la etapa en la cual se completa la cobertura de la primera capa. Si la adsorción física se realiza en capas múltiples de espesor indefinido, se obtienen isothermas de tipo II.

La Isotherma tipo III es de tipo convexo sobre todo el intervalo, es relativamente rara y típica de un sistema donde las fuerzas de adsorción son más o menos débiles, por ejemplo cuando existen problemas de transferencia de masa o cuando el adsorbato no es mojado por la disolución.

La Isotherma tipo IV se presenta cuando se tiene un sólido con poros de tamaño medio (20 a 500 Amtrongs de diámetro), que se supone presentan una combinación entre la adsorción en capas múltiples y la condensación capilar.

Isotherma tipo V. Si el calor de adsorción es pequeño, los sólidos que tienen poros diminutos producirán este tipo de isoterma que es similar al de tipo 3 pero con condensación capilar.

En la isoterma lineal la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido, la desorción en este tipo de isothermas es muy rápida. El caso límite de una isoterma es la adsorción reversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la concentración, es decir adsorbe lo mismo a concentraciones bajas y a concentraciones altas. Sin embargo la desorción requiere una temperatura mucho más elevada (Mc Cabe, 1991).

1.6. Hipótesis

Los compuestos organoazufrados y funcionalizados por oxidación (por ejemplo, DBTS) aumentarán su interacción con una matriz polimérica hidrofílica, para la formación de sitios de reconocimiento molecular, mediante la técnica de estampado molecular. Esto permitirá obtener una matriz polimérica de quitosano con la capacidad de adsorber de forma selectiva y eficaz los compuestos organoazufrados que tengan una estructura muy similar a la DBTS como por ejemplo el DBT.

1.7. Objetivo General

Sintetizar un polímero natural adsorbente de compuestos organoazufrados para la desulfuración de derivados petrolíferos y la obtención de compuestos limpios.

1.7.1 Objetivos Particulares

- 1) Modificación química y caracterización de un derivado entrecruzado de quitosano (hidrogel).
- 2) Crear sitios de reconocimiento molecular selectivos de compuestos organoazufrados, en especial de la DBTS, mediante la técnica de estampado molecular.
- 3) Determinar la capacidad de adsorción de compuestos organoazufrado del hidrogel estampado y no estampado en disolución modelo.
- 4) Caracterizar el fenómeno de adsorción de los compuestos organoazufrados por el hidrogel (cinética, isoterma, reactividad cruzada).
- 5) Evaluar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de compuestos organoazufrados por el hidrogel.
- 6) Determinar la capacidad de adsorción de compuestos organoazufrados del hidrogel estampado y no estampado en diesel.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en el trabajo de experimentación, son los siguientes:

Quitosano grado alimenticio 90 de PRIMEX (30 KD) con un grado de acetilación (GA) de 6% proporcionado por la Dra. Keiko Shirai del Depto. de Alimentos de la UAM Unidad Iztapalapa. El ácido acético glacial se adquirió de Baker mientras que el glutaraldehído disolución al 50% (glut) y el tritón X-114 se adquirieron de Aldrich Co. El acetonitrilo (ACN) grado reactivo y grado HPLC fueron proporcionados por Aldrich Co y Burdick & Jackson, respectivamente. El metanol grado reactivo se adquirió de Aldrich Co así como el bromuro de potasio (KBr), el dibenzotiofeno (DBT), la sulfona del dibenzotiofeno (DBTS), el 4,6 dimetil dibenzotiofeno (DMDBTS), el tiantreno (TNO) y el fluoreno (FLO) con una pureza de 99, 99, 97, 97, 97 y 98 % respectivamente.

2.2. Equipo

El equipo utilizado en el trabajo experimental se lista a continuación:

- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) Hewlett Packard, serie 1100. Columna Waters C18 y un detector de arreglo de diodos (DAD).
- Analizador de azufre total por difracción de rayos X. Marca Horiba, modelo SLFA-1100H, sensibilidad de 0-5% en peso y una repetibilidad de 5 ppm.
- Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR). Marca Nicolet, modelo Nexus 470. Módulo de reflectancia difusa.

2.3. Métodos

2.3.1. Entrecruzamiento y estampado molecular del quitosano

Se realizó el entrecruzamiento a diferentes concentraciones de glutaraldehído (Tabla 6). Se pesa aproximadamente 0.1 gramo de quitosano (la unidad polimérica del quitosano es la glucosamina "gluc") se dispersa en 5 ml de agua destilada al 1% de ácido acético glacial. Posteriormente se adicionan 3 ml de agua destilada y se mantienen a la temperatura de síntesis (50 y 70°C) de la matriz polimérica por 30 minutos en un calentador con una agitación de 300 rpm, para facilitar la disolución del polímero. En seguida se agregan 40 µl de un agente emulsificante (Tritón X-104) y 2 ml de una disolución (0.1 mol ligando/mol glucosamina si no se especifica lo contrario) del ligando (DBTS) en acetonitrilo (ACN), gota a gota con la ayuda de una jeringa y se mantiene en agitación durante 30 minutos suplementarios a la temperatura indicada. El agente emulsificante facilita la dispersión homogénea del ligando en la mezcla de reacción agua/ACN. A continuación, se procede a la adición del glutaraldehído requerido (Tabla 6) y se prosigue la reacción durante 2 horas. Al término de este tiempo, se detiene la reacción por adición de ACN, se revuelve vigorosamente raspando las paredes del recipiente y se separa, utilizando un filtro Goosch de poro mediano. Se realizan 2 lavados con 25 ml aproximadamente de ACN y se extrae el ligando inmerso en la matriz polimérica con metanol en un extractor Soxhlet durante 16 horas (obteniéndose así 66% de remoción de ligando). Finalmente, se sintetizó polímero sin estampar como referencia por la adición de 2 ml de ACN sin ligando, siendo el resto del procedimiento idéntico al polímero estampado.

Una segunda metodología permite retirar el 90% de ligando basándose en las siguientes modificaciones:

- 1) Se rompe el hidrogel que se forma a los 10 minutos de reacción.
- 2) Se agrega metanol una vez terminada la reacción en cantidad suficiente para cubrir el hidrogel y se mantiene a 4° C durante 16 horas, se filtra y se lava con metanol (2 X 20 ml). Se vuelve a repetir esta misma operación cambiando solamente el tiempo de exposición a 24 y 72 horas, el último lavado se realiza con ACN (2 X 20 ml).

Qitosano	Glutaraldehído	
	Relación mol/mol	μL
0.1 g (0.6211 mmol)	0.18	20.2
	0.25	28
	0.29	32.5
	0.42	47
	0.51	57.1
	0.61	68.3
	1.0	114
	1.75	196

Tabla 6. Condiciones de la reacción de entrecruzamiento.

2.3.2. Determinación del grado de acetilación (GA) del quitosano

a) Método de saponificación

La caracterización del grado de acetilación del quitosano natural se realizó por medio del método de saponificación. En un matraz Erlenmeyer se colocaron 0.5 g de quitosano (base seca) y 40 mL de etanol (75% v/v) manteniéndose bajo agitación durante 15 min a 85°C, para desdoblar las cadenas poliméricas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Posteriormente se adicionó un volumen de 10 mL de NaOH 1.0 N para saponificar los enlaces ésteres de la acetamida durante 24 horas. El exceso de NaOH es titulado hasta neutralidad por una solución de HCl 1.0 N utilizando fenolftaleína como indicador. El contenido de ester (mol/g) es calculado de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{Contenido de ester (mol/g)} = \frac{(\text{mL}_{\text{blanco}} - \text{mL}_{\text{ester}}) * N_{\text{HCl}}}{m_{\text{ester}} * 1000}$$

b) Método por espectrofotometría infrarroja (FTIR)

El quitosano Primax posee sus grupos aminos protonados lo que provoca una banda ancha entre 3500-3000 cm^{-1} . El calculo del grado de acetilación por FTIR necesita eliminar este inconveniente por lo que se procede entonces de la siguiente forma:

Se pesa una muestra de 0.5 g de quitosano base seca y se dispersa en 10 ml de una solución al 50% de NH_4OH en metanol. Se mantiene en agitación por 72 horas y se procede a eliminar el exceso de amonio con lavados sucesivos de metanol por filtración (2 X 25 ml). Se seca a 105°C durante 2 horas y se mantiene en un vial cerrado y etiquetado en un desecador.

La muestra molida (20 mg) se mezcla con aproximadamente 300 mg de bromuro de potasio (KBr) seco, su espectro es determinado mediante el método de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro FTIR NICOLET.

Una vez obtenido el espectro se procede a determinar el grado de acetilación del quitosano empleando la siguiente relación.

$$\% \text{ester} = \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) * 115 \quad \text{En donde:}$$

A_{1655} es el área del pico (línea base 1727-1627 aprox) de la señal característica del grupo carbonilo (C=O) del acetilo a 1655 cm^{-1} .

A_{3450} es el área del pico (línea base 3720-3006 aprox) de la señal correspondiente al grupo amino (N-H₂) de la glucosamina a 3450 cm^{-1} (Figura 10) (Baxter, 1992).

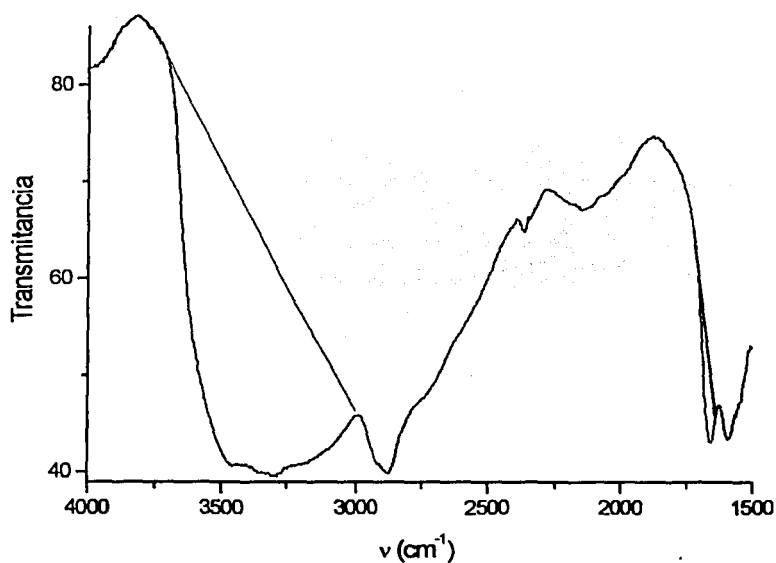


Figura 10. Espectro en infrarrojo del quitosano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.3. Monitoreo cualitativo de la reacción de entrecruzamiento por Espectrofotometría infrarroja (FTIR).

La muestra molida y seca (20 mg) se mezcla con aproximadamente 300 mg de bromuro de potasio (KBr) seco, su espectro se determina mediante el método de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro FTIR NICOLET.

2.3.4. Pruebas de adsorción

En un vial son colocados 40 mg de hidrogel y 1 mL de una solución 4 mM de ligando (DBT, DBTS, DMDBT o FLO) en ACN. Los frascos son mantenidos a temperatura constante durante 16 horas a 300 rpm. Al término de este tiempo, la solución es filtrada por medio de una membrana de 0.2 μ o con algodón para eliminar el polímero, y finalmente se almacena a 4°C hasta su análisis por HPLC. El análisis de la mezcla de reacción se efectúa por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Para ello, se tomó una muestra de 60 μ L de la mezcla de reacción, se añadió 60 μ L de una disolución de tiantreno (11.2 mM) como estándar interno y 0.88 mL de ACN. El volumen de inyección fue de 20 μ L (Figura 11).

Para la cinética de adsorción se evaluó la adsorción tomando una muestra cada determinado tiempo durante la totalidad de la prueba a 30°C. La adsorción de la DBTS se determinó por HPLC como se describe anteriormente.

En la isoterma de adsorción se varió la concentración del ligando en un rango que de 1 mM a 20 mM a 30°C. La adsorción de la DBTS se determinó por HPLC.

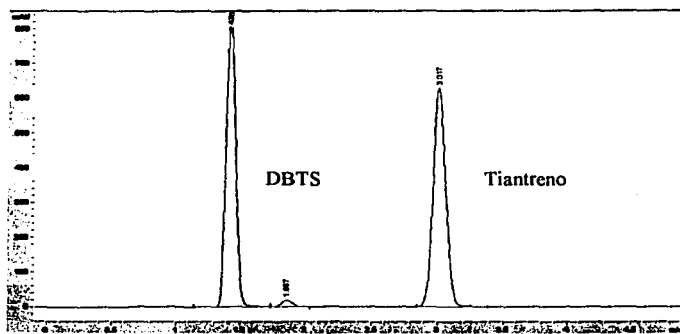


Figura 11. Cromatograma del DBTS, usando tiantreno como estándar interno

En la prueba de reactividad cruzada se procedió a evaluar la adsorción de varias soluciones en ACN que contienen dos compuestos modelo (DBTS-FLO, DBTS-DBT y DBTS-DMDBT) por el quitosano entrecruzado estampado y no estampado. La prueba de adsorción se realizó a 50°C.

Se estudió el efecto de la temperatura (4 a 70°C) sobre la adsorción del ligando de DBTS por el Hidrogel entrecruzado y estampado siguiendo el protocolo ya descrito.

2.3.5. Grado de hinchamiento.

Se procedió a pesar de manera precisa una muestra de 30 mg de quitosano entrecruzado y seco en un vial de 25 mL de capacidad. Se agregaron 3 mL de H₂O destilada, ACN o hexadecano y se sometió a una temperatura entre 4 y 76°C durante 120 minutos. Posteriormente se separó el polímero por filtración en un embudo Goosch a peso constante, se eliminó el solvente en exceso con papel absorbente y se peso nuevamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El grado de hinchamiento (Q) se definió como el recíproco de la fracción volumen del polímero en el hidrogel (v_2):

$$Q = v_2^{-1} = \rho_p [(Q_m / \rho_s) + (1 / \rho_p)]$$

donde ρ_p es la densidad del polímero (1.36 g/cm³ del quitosano entrecruzado) (Ruiz, 2000), ρ_s es la densidad del disolvente (H₂O, ACN y hexadecano a una cierta temperatura) (Perry, 1997) y Q_m es la relación de hinchamiento, definida como el cociente de la masa del disolvente absorbida sobre el gel seco.

1.3.6. Adsorción de compuestos azufrados del diesel.

En un vial son colocados 240 mg de hidrogel y 6 mL de Diesel. Los frascos son mantenidos a temperatura constante durante 16 horas a 300 rpm. Al término de este tiempo, la solución es filtrada por medio de una membrana de 0.2 μ o con algodón para eliminar el polímero, y finalmente se almacena a 4°C hasta su análisis por fluorescencia de rayos X. El análisis de la mezcla de reacción se efectúa en un analizador de azufre total.

CAPITULO 3

Resultados y discusión

3.1. Monitoreo cualitativo de la reacción de entrecruzamiento

Los espectros de FTIR del quitosano nativo y modificado con glutaraldehído confirman la extensión del entrecruzamiento, como se observa en la Figura 12.

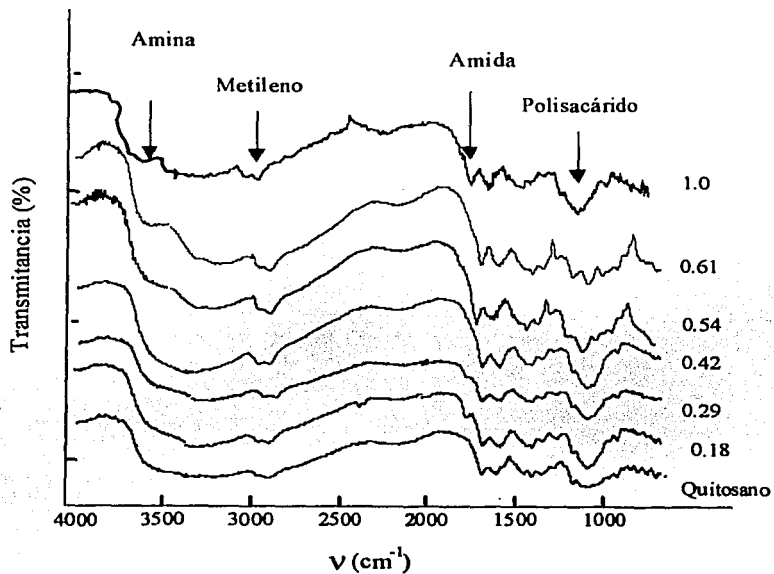


Figura 12. Espectros de FTIR de quitosano entrecruzado a diversas concentraciones de glutaraldehído (mol/mol glucosamina).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el espectro del quitosano nativo, se observa una banda ancha entre 1200-970 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de tensión de C—O, característica de los polisacáridos. Esta banda también se observa en los polímeros de quitosano entrecruzado. Otra banda característica es aquella entre 3500-3000 cm^{-1} , debida a los grupos amino de la glucosamina. Esta señal es ancha y se superpone a la señal del grupo metilo y metileno (2900-2800 cm^{-1}). Lo anterior nos indica que una fracción de los grupos amino se encuentra protonada formando una sal de amonio ($-\text{NH}^{+3}$). El quitosano nativo puede tener también grupos acetilo formando un enlace amida con el grupo amino de la glucosamina. Esta señal se compone de dos bandas, la banda amida I correspondiente a la frecuencia de vibración de C=O (1680-1655 cm^{-1}), y la señal de deformación N—H a 1555 cm^{-1} de la amida secundaria (banda amida II). la disminución de la señal entre 3500-3000 cm^{-1} de la sal de amonio conforme se aumenta la proporción de agente entrecruzante. De igual manera aumenta la intensidad de las señales de los grupos metileno y amida a 2880 y 1690-1640 cm^{-1} , respectivamente. Estos resultados indican que se favorece la reacción de entrecruzamiento entre el grupo aldehído del glutaraldehído con el grupo amino de la glucosa-2-amina conforme aumenta la concentración del primero (Smith II, 1979).

3.2. Cálculo del grado de acetilación del quitosano

Los resultados obtenidos del grado de acetilación del quitosano se muestran en la Tabla 7.

Como podemos observar la metodología por espectrofotometría infrarroja (FTIR) es más precisa que la metodología por saponificación,

Lo cual podría deberse a problemas asociados al desdoblamiento de las cadenas poliméricas, lo que provoca que no haya acceso del hidróxido de sodio al grupo acetamida del quitosano. Además la metodología por espectrofotometría infrarroja es más sensible.

QUITOSANO	GRADO DE ACETILACION (%)		
	Saponificación	FTIR	Proveedor
Primax 1	0.00	4.53	6
Primax 2	0.86	4.74	6
Primax 3	ND	4.54	6

Tabla 7. Resultados del grado de acetilación por saponificación y por FTIR

3.3. Adsorción vs Ligando.

Se ensayó un hidrogel de quitosano entrecruzado y estampado con DBTS así como un hidrogel entrecruzado sin estampar que sirvió como referencia. El hidrogel se pone en contacto con una solución de ligando (DBTS, DBT, FLO o DMDBT) 4mM en ACN a 50°C y 300 rpm durante 16 horas (Figura 13). Se observa que el hidrogel no estampado adsorbió en mayor medida a la DBTS comparado con los otros ligandos. El hidrogel entrecruzado y estampado muestran igualmente una mayor adsorción de la DBTS y una menor adsorción de los otros ligandos en comparación con el hidrogel no estampado que sirve de referencia.

Cuando se compara la adsorción relativa del hidrogel no estampado y estampado (Figura 14), se observa con claridad que el hidrogel estampado es más específico para DBTS que el hidrogel sin estampar, ya que este último adsorbe en mayor medida a los demás ligandos

Sin embargo, la adsorción de otros ligandos por el hidrogel estampado podría explicarse por la presencia de sitios inespecíficos. Este comportamiento lo podemos explicar mediante el fenómeno de frustración, es decir, el número de conformaciones de energía global mínima (Enoki, 2000), las cuales se pueden reducir mediante el estampado molecular. En efecto, la interacción ligando-polímero crea una conformación de energía local mínima, conformación favorable al reconocimiento y adsorción, estabilizada por la formación de puentes entrecruzantes. Si bien el hidrogel no estampado adsorbe en mayor cantidad DBTS, esto lo podemos atribuir a la existencia de un gran número de conformaciones en donde los sitios de reconocimiento dentro de la matriz polimérica son inespecíficos.

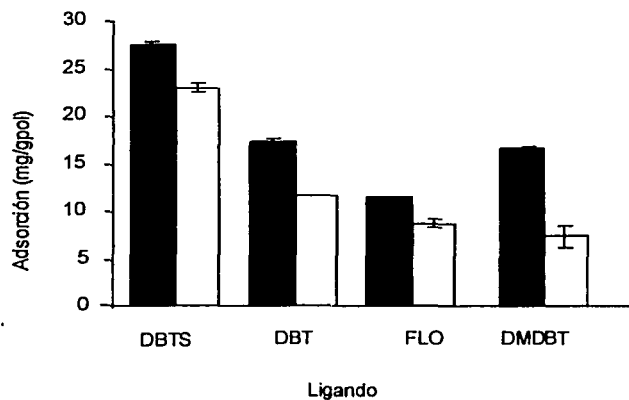


Figura 13. Adsorción de diversos compuestos poliaromáticos por un hidrogel de quitosano estampado □ y no estampado ■

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

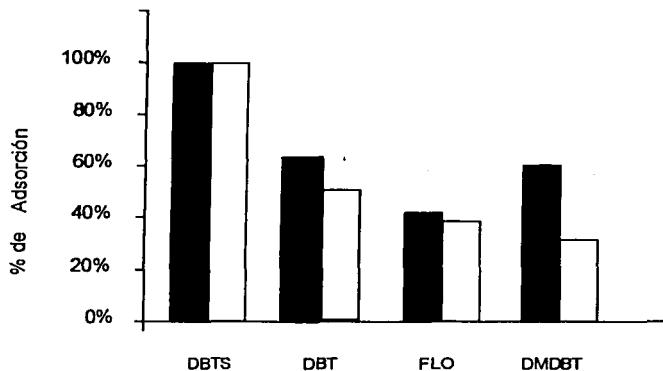


Figura 14. Adsorción relativa de diversos ligandos por un hidrogel de quitosano estampado \square y no estampado, \blacksquare

3.4. Reactividad cruzada

El polímero adsorbente debe reconocer de manera específica al ligando para el cual fue estampado en una mezcla de compuestos de tal manera que pueda ser aplicado en forma práctica en la desulfuración de diesel. Para comprobar esto, se efectuó la prueba de reactividad cruzada empleando parejas de ligandos; DBTS-DBT, DBTS-DMDBT y DBTS-FLO. La concentración de cada compuesto en la solución es de 4 mM en ACN. Se emplearon hidrogeles de quitosano entrecruzado y estampado con DBTS así como un hidrogel entrecruzado sin estampar que sirvió como referencia. La prueba de adsorción se efectuó a 50°C y 300 rpm durante 16 horas (Figura 15 y 16).

En la solución que contiene DBT y DBTS, el hidrogel de naturaleza hidrofílica adsorbe en igual proporción a ambos ligandos, debido posiblemente a la naturaleza polar que le confieren el átomo de azufre y de oxígeno, respectivamente. En el caso de la solución de ACN que contiene DBTS y FLO, el hidrogel adsorbió de manera significativa una mayor cantidad de la sulfona. Con DBTS y DMDBT, el hidrogel se comporta de manera similar a la mezcla de ligandos anterior. Esto indica que el hidrogel estampado tiene una mayor especificidad hacia el DBTS en comparación con el FLO y el DMDBT. El FLO es un ligando de menor polaridad y mayor hidrofobicidad que limitaría su interacción con los sitios de reconocimiento en la matriz polimérica. En cuanto al DMDBT, la disminución de su adsorción por el hidrogel estampado se atribuye a la presencia de grupos metilo en la posición 4 y 6 que aumenta el impedimento estérico y disminuye la interacción con los sitios de reconocimiento. Lo que podemos apreciar en este experimento es la existencia de competencia de los ligandos por los sitios activos de la matriz polimérica siendo más específica para DBTS.

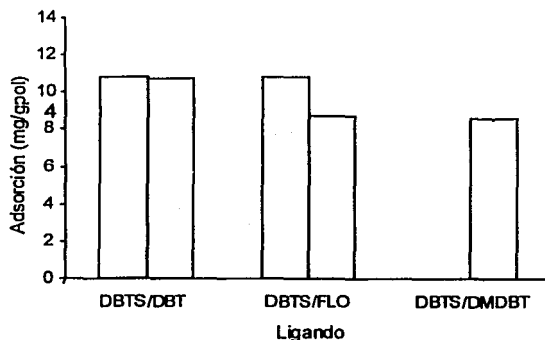


Figura 15. Prueba de reactividad cruzada para el hidrogel estampado usando parejas de ligandos; DBTS-DBT, DBTS-FLO y DBTS-DMDBT en ACN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La adsorción que presenta el hidrogel no estampado para las diferentes parejas de ligandos (DBTS-DBT, DBTS-FLO y DBTS-DMDBT) es similar debido a la ausencia de sitios de reconocimiento específicos dentro de la matriz polimérica lo que resulta en una adsorción no específica de los diferentes ligandos (Figura 16).

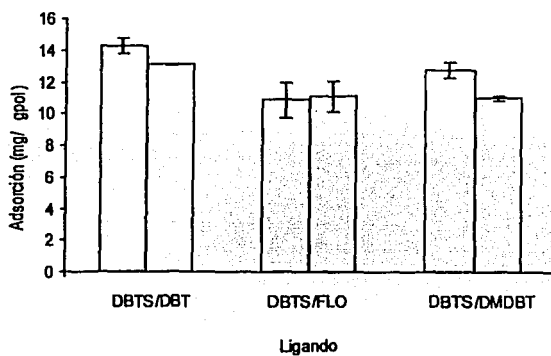


Figura 16. Prueba de reactividad cruzada para el hidrogel no estampado usando parejas de ligandos; DBTS-DBT, DBTS-FLO y DBTS-DMDBT en ACN,

3.5. Cinética de adsorción

La adsorción de DBTS por el polímero entrecruzado estampado y no estampado se requiere de 7 horas aproximadamente para llegar al equilibrio (Figura 17).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es importante resaltar que la síntesis y estampado del quitosano se realizó con una agitación orbital que no logró alcanzar un mezclado homogéneo durante la reacción. Esto resultó posiblemente en un polímero con una distribución heterogénea en la densidad de entrecruzamiento y de estampado. La cinética de adsorción nos muestra entonces lo que parece ser dos comportamientos diferentes, es decir, con dos velocidades iniciales (K), la de adsorción rápida y otra de adsorción lenta, lo que sugiere mayor heterogeneidad. Esto puede explicarse en función de la velocidad de difusión del ligando al interior de la partícula del polímero. Las zonas más externas de la partícula adsorben al ligando con una velocidad de $0.7214 \text{ mgDBTS/gpolmin}$ para el polímero no estampado y $0.3020 \text{ mgDBTS/gpolmin}$ para el polímero estampado. En tanto, las zonas interiores tienen una velocidad de adsorción más lenta para el polímero no impreso ($0.0076 \text{ mgDBTS/gpolmin}$) y el polímero impreso ($0.0058 \text{ mgDBTS/gpolmin}$).

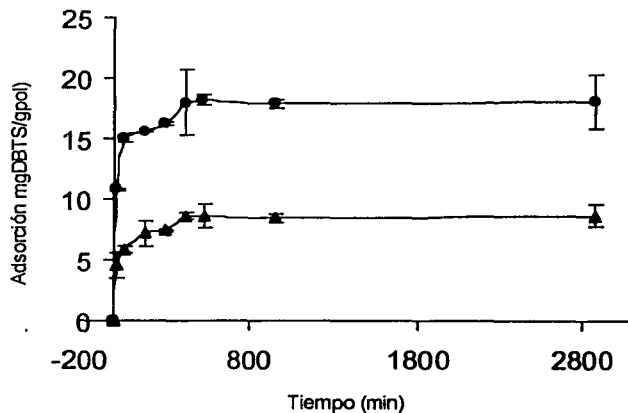


Figura 17. Cinética de adsorción de DBTS por el quitosano entrecruzado (1 mol glut/gluc) y estampado (0.1 mol DBTS/mol glucosamina) ▲ y del hidrogel sin estampar ●

3.6. Efecto de la temperatura sobre la adsorción

Se estudió el efecto de la temperatura (rango de 4 a 70°C) sobre la adsorción del ligando de DBTS por el hidrogel estampado y no estampado siguiendo el protocolo ya descrito en la sección de métodos. Se observó que la adsorción de la DBTS por el hidrogel depende fuertemente de la temperatura a la cual se efectúa la prueba. En efecto, los hidrogeles, por ejemplo, matrices tridimensionales de cadenas poliméricas hinchadas (Kopecek, 2002), han sido reconocidos como polímeros inteligentes debido a que cambian abruptamente su volumen en respuesta a pequeños cambios de la composición del disolvente, composición, pH, temperatura, luz, campo eléctrico y concentración del ligando (Watanabe, 1998). Estos geles se interconvierten entre una fase expandida saturada en disolvente y una fase contraída pobre en disolvente respondiendo al estímulo externo.

Se observa en la Figura 18, que el quitosano entrecruzado y estampado presenta un máximo de adsorción de la DBTS a 50°C y dos mínimos de adsorción a 4 y 76°C. Para explicar este comportamiento, se procedió a determinar el grado de hinchamiento (Q) del polímero en un rango de temperatura de 4 a 76°C.

Los resultados indican que el valor de Q disminuye conforme la temperatura se incrementa, resaltando una inflexión en el rango de 40 a 58°C que coincide con el máximo de adsorción así como con la temperatura de síntesis y estampado del quitosano. Se propone que este punto de inflexión corresponde a la distancia intermolecular óptima para formar las cavidades con reconocimiento molecular entre las cadenas poliméricas o estado de reconocimiento molecular (*molecular imprinting state*). El polímero recobra entonces a 50°C la conformación que tenía al momento de efectuarse el entrecruzamiento y el estampado con el ligando. A una temperatura inferior, el polímero se expande (*swollen state*), lo cual tensa los puentes entrecruzantes y modifica la conformación del polímero, resultando en pérdida de los sitios activos y específicos logrados durante el estampado.

A una temperatura mayor de 50°C, el polímero se contrae (*shrunken state*) provocando que se deforme el sitio activo, por lo que la adsorción disminuye nuevamente.

Esto nos sugiere que el polímero mantiene una "memoria" de la conformación obtenida durante la reacción de entrecruzamiento y estampado, por lo que muestra una mayor adsorción a 50°C.

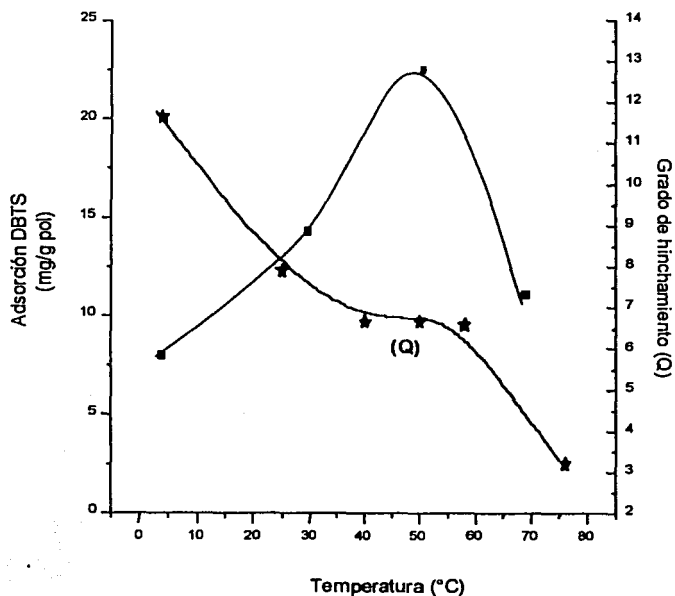


Figura 18. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de DBTS y el grado de hinchamiento en ACN (Q) del Hidrogel entrecruzado y estampado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se sintetizaron dos hidrogeles no estampados, es decir, sin sitios de específicos para DBTS a 30 y 50°C. Enseguida se determinó el perfil de adsorción de ambos hidrogeles a una temperatura ente 4 y 70°C (Figura 19).

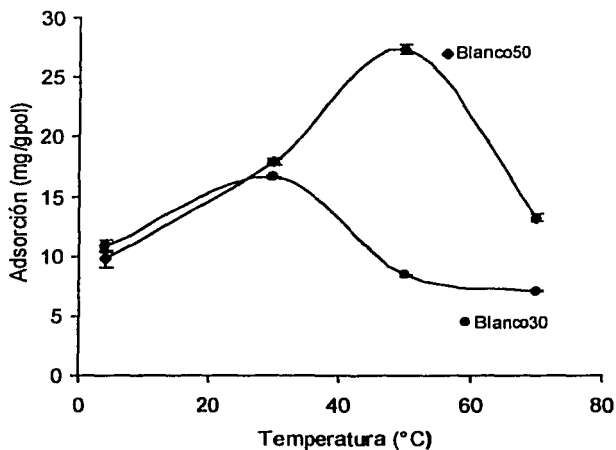


Figura 19. Perfiles de adsorción de hidrogeles no estampados

Se observó un máximo de adsorción de DBTS para cada hidrogel no estampado que coincide con la temperatura de síntesis, por ejemplo, el hidrogel sintetizado a 50°C presenta una adsorción máxima de 27.3 mgDBTS/gpol a esa misma temperatura. Esto sugiere que la conformación adquirida a la temperatura de síntesis y rigidizada por entrecruzamiento con glutaraldehído se recupera cuando el polímero se expone a tal condición de temperatura. La habilidad de los geles de interconvertirse entre una fase expandida rica en disolvente y una fase contraída pobre en disolvente en respuesta a un estímulo externo se ha ganado la denominación de materiales inteligentes (Watanabe, 1998). Además la conformación adquirida favorece la adsorción de DBTS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para explicar lo anterior debemos considerar dos aspectos relacionados: memoria conformacional del hidrogel y la habilidad del mismo para interactuar con el ligando. La adsorción del ligando aumenta con la temperatura hasta un máximo lo que sugiere que las interacciones ligando-hidrogel son de naturaleza hidrofóbica. En efecto, el aumento de la temperatura provoca una disminución del grado de hinchamiento, es decir, la distancia intramolecular se reduce debido al predominio de interacciones hidrofóbicas sobre los puentes de hidrógeno (Makhaeik, 2002). Sin embargo, cuando se excede la temperatura de síntesis se desfavorece la conformación que favorece las interacciones ligando-hidrogel. Se requiere una mayor información para poder separar la memoria conformacional con la habilidad de adsorción de la DBTS por el hidrogel.

En la figura 20 podemos observar que la adsorción es mayor en el hidrogel sin estampar que en el hidrogel estampado, que se atribuye a la existencia de una mayor cantidad de sitios no específicos de reconocimiento y a una matriz polimérica heterogénea, la cual es consecuencia de una mayor cantidad de microestructuras (Figura 21). Por otro lado, el estampado molecular a una temperatura específica, proporciona una matriz polimérica más ordenada con sitios específicos de reconocimiento (Takeoka, 1999).

Por otro lado, la presencia residual de ligando (DBTS) al interior del hidrogel estampado, también reduce la adsorción debido al ocupamiento de los sitios activos. En efecto, hidrogeles con 66 y 90% de remoción de ligando muestra una adsorción de 17.8 a 22.8 mgDBTS/gpol, respectivamente.

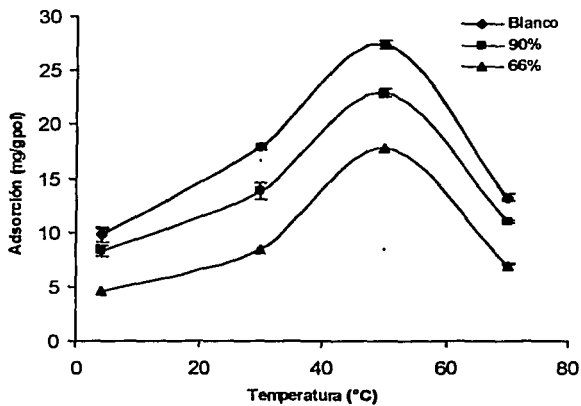


Figura 20. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de DBTS

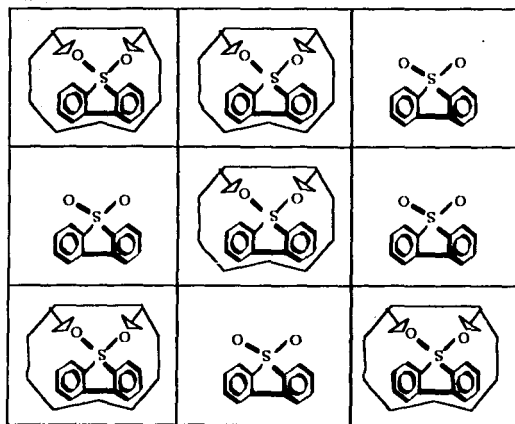


Figura 21. Esquema del tipo de sitio específico y no específico de reconocimiento (microestructuras).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otro lado y teniendo en mente la aplicación de este adsorbente específico en la desulfuración de diesel, se procedió a determinar el grado de hinchamiento del mismo en dos solventes: en hexadecano más parecido al diesel y en agua (Figura 22). En el caso del agua, la curva de Q con respecto a la temperatura mostró el mismo comportamiento que el ACN pero a valores mayores, lo que muestra la mayor afinidad del polímero hacia el solvente. Con respecto al hexadecano, el polímero prácticamente no se expande ni se contrae en respuesta al aumento de la temperatura indicando una pobre afinidad del polímero hacia el solvente. Se nota, sin embargo, una pequeña inflexión correspondiente a una temperatura de 50°C de la misma manera que en el caso del ACN y el agua.

En este caso, se sugiere que el cambio de temperatura no permitiría modificar la capacidad de adsorción-desorción del polímero, siendo necesario aplicar otro solvente para eliminar el ligando de la matriz polimérica.

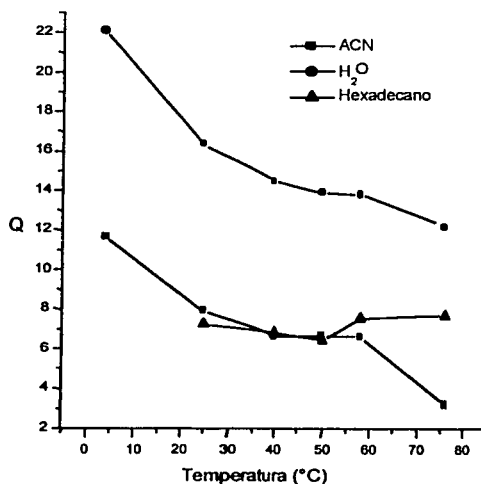


Figura 22. Efecto de la temperatura sobre el valor de Q para el quitosano entrecruzado (1 mol glut/gluc) y estampado (0.1 mol DBTS/mol glucosamina).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.7. Isotermas de adsorción

El estudio de adsorción en lote en ACN se desarrolló para evaluar la afinidad del DBTS por las matrices poliméricas. Se determinó la adsorción de DBTS en ACN por el hidrogel no estampado y el estampado en un rango de 47-979 mg DBTS/g pol (1-20 mM DBTS en ACN) a 30°C durante 16 horas. A este tiempo el sistema se encuentra en equilibrio como lo demuestra la cinética antes discutida (véase pag. 52). Las isotermas se construyeron mediante la gráfica del ligando adsorbido (q_e) versus la concentración del ligando al equilibrio (C_e) (Figura 23 y 26). Los parámetros de unión pueden ser estimados mediante éstas isotermas de adsorción utilizando diferentes modelos matemáticos (véase pag. 33).

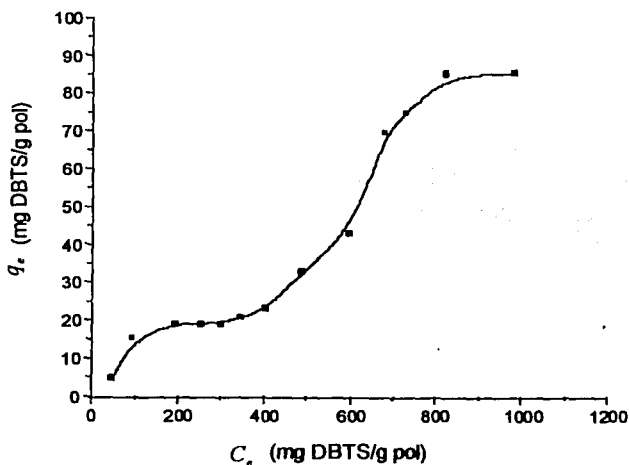


Figura 23. Isotherma de adsorción de DBTS por el hidrogel no estampado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La isoterma de adsorción de DBTS por el hidrogel no estampado muestra un incremento de la adsorción con respecto a la concentración del ligando libre y en equilibrio (C_e) hasta un primer valor máximo de q_e de aproximadamente 20 mg/g pol donde se estabiliza en un rango de C_e de 195-348 mg DBTS/g pol. Posteriormente, la adsorción de DBTS por el hidrogel no estampado aumenta hasta alcanzar un segundo máximo de 85 mg DBTS/g pol. La isoterma de adsorción se ajusta al tipo II descrito por Brunauer que es característica de una adsorción en multicapas. La adsorción en multicapas se diferencia de la adsorción en monocapa en que las interacciones ligando-superficie del adsorbente controlan ésta última mientras que las interacciones ligando-ligando controlan la adsorción en multicapas (Masel, 1996). Con esto en mente se procedió a ajustar los valores experimentales a la isoterma de adsorción de BET.

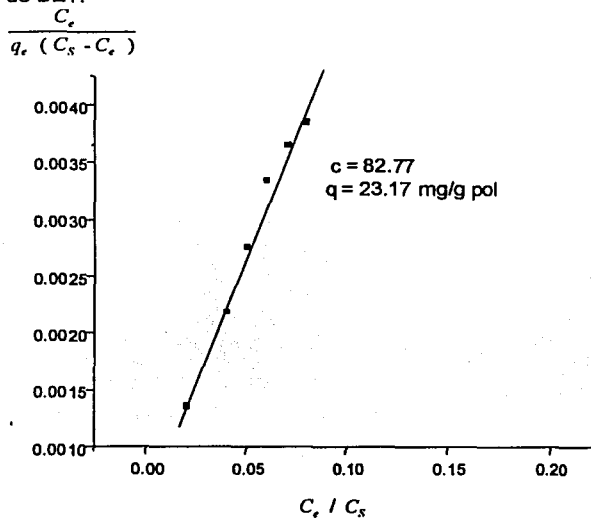


Figura 24. Isoterma BET de adsorción de DBTS por el hidrogel no estampado en un rango de 96 a 406 mg DBTS/g pol

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

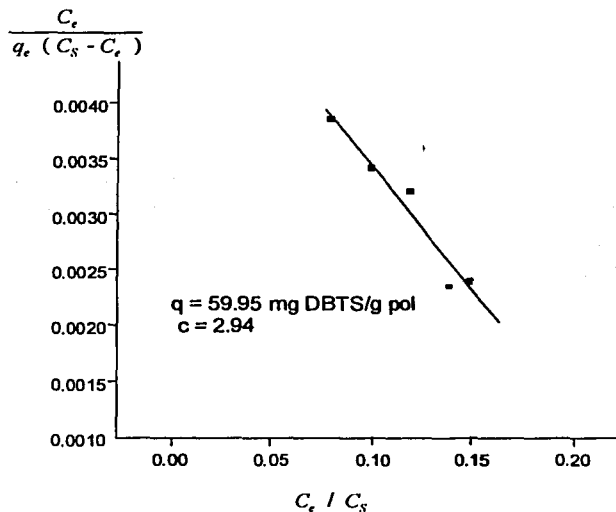


Figura 25. Isotherma BET de adsorción de DBTS por el hidrogel no estampado en un rango 406 a 729 mg DBTS/g pol. La concentración de saturación de la DBTS en ACN (C_s) a 25°C es de 99.06mM

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación de BET se realizó sobre dos rangos de concentración de ligando libre al equilibrio (C_e) con una correlación mayor a 0.95, el primero de 96 a 406 y el segundo de 406 a 729 mg DBTS/g pol (Figura 24 y 25). La ecuación de BET no se ajustó fuera del rango especificado para C_e , lo cual es común para la ecuación de BET que sólo se ajusta en rangos de concentración cercanos a la monocapa (Masel, 1996). De esta forma, el número total de sitios de unión en la monocapa (q_m) fue de 23.17 mg DBTS/g pol, mientras que para la capa i (q_1) el valor de fue de 59.95 mg DBTS/g pol. El valor de c fue de 82.77 y 2.94, respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La c es una constante que relaciona la constante de equilibrio de formación de la monocapa (K_m) con la constante de equilibrio de la i capa (K_i). El valor de c de la monocapa indica que la K_m es menor que la constante de la primera capa (K_1) por lo que la formación de esta última está favorecida sobre la formación de la monocapa. Cuando se aplica el modelo de Langmuir para la formación de la primera capa se obtiene un K_i de 9.04×10^{-4} g pol/mg DBTS y despejando para la constante de equilibrio de la monocapa resulta en una K_m de 1.09×10^{-5} g pol/mg DBTS.

Con respecto a la adsorción de DBTS por el hidrogel estampado, el comportamiento fue totalmente distinto (Figura 26). En efecto, se observa un aumento progresivo del ligando adsorbido hasta un valor de equilibrio de 46 mg DBTS/g pol para un valor de C_e de 979 mg DBTS/g pol. La isoterma se ajusta al tipo I descrito por Brunauer, típico de la formación de una monocapa de adsorción.

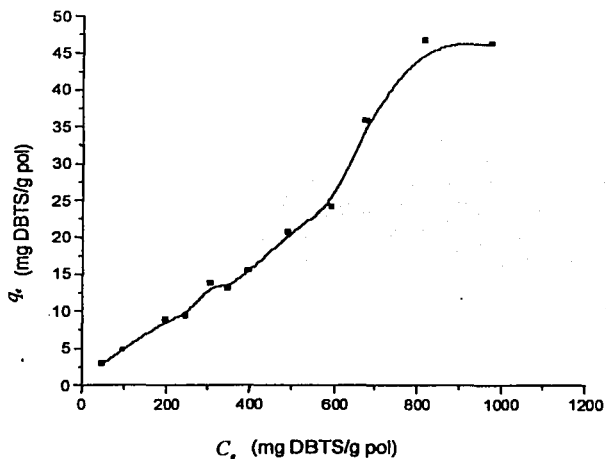


Figura 26. Isoterma de adsorción para el hidrogel estampado.

FALLA DE ORIGEN

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir se realizó en el rango de mayor concentración de C_e y que correspondió de 249 a 818 mg DBTS/g pol (Figura 27) con una correlación mayor a 0.96. En efecto, la ecuación de Langmuir se ajusta de manera adecuada a sistemas saturados y materiales más homogéneos como es el caso de los polímeros estampados molecularmente (Umpleby II, 2001).

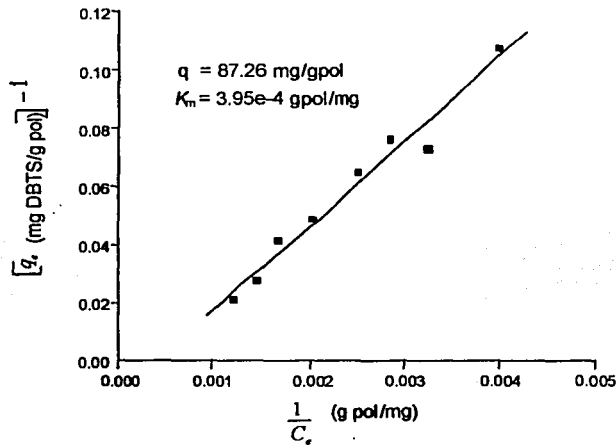


Figura 27. Isoterma de Langmuir de adsorción de DBTS por el hidrogel estampado.

Se obtuvo para el hidrogel estampado un número total de sitios de 87.26 mg/g pol y una constante de adsorción de la monocapa (K_m) de 3.95×10^{-4} g pol/mg DBTS. De la comparación de las constantes de equilibrio para la formación de la monocapa del hidrogel no estampado y estampado se observa que la formación de la monocapa en éste último está favorecida sobre el polímero no estampado por un factor de 36.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es importante mencionar que el estampado molecular del hidrogel genera una matriz polimérica más homogénea y una adsorción del ligando en monocapa asociada a la presencia de los sitios específicos para la DBTS. En contraste, el hidrogel no estampado genera una matriz heterogénea con una adsorción en multicapas debido a la falta de especificidad por la DBTS.

3.8. Adsorción de compuestos organoazufrados del diesel

Se ensayó un hidrogel de quitosano entrecruzado y estampado con DBTS así como un hidrogel entrecruzado sin estampar que sirvió como referencia. El hidrogel se pone en contacto con diesel durante 16 horas a 300 rpm, y un rango de temperatura que va de 4°C a 76°C. La carga de polímero fue de 4 gramos en base seca por cada litro de diesel (con un contenido inicial de azufrados de 410 ppm aproximadamente). Los resultados muestran una adsorción de 20 ppm de azufre aproximadamente para el hidrogel estampado en todo el rango de temperatura estudiado. Por el contrario, el hidrogel no estampado no mostró adsorción de compuestos organoazufrados en el diesel. Si bien el hidrogel no estampado mostró adsorción de compuestos organoazufrados en sistemas modelo conteniendo DBT, BMDBT, FLO, o mezcla de ellos; la mayor complejidad del diesel y la falta de selectividad por el hidrogel no estampado resultó en una adsorción nula de azufrados. La especiación (perfil e identificación de compuestos) en el diesel por cromatografía de gases (GC), utilizando un detector universal y otro específico para azufre podría esclarecer que tipo de compuestos son adsorbidos, poliaromáticos o azufrados.

La adsorción del hidrogel estampado expresada en moléculas de DBT fue de 28.8 mgDBT/gpol. Si comparamos con la adsorción que se presentó en las pruebas en sistemas modelo de 12 mgDBTS/gpol con una concentración expresada en azufre de 128 ppm a 50°C, vemos que el comportamiento es lógico, puesto que a una concentración más elevada de ligando (410 ppm de azufre) se adsorbe mayor cantidad del ligandos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La adsorción de compuestos azufrados presentes en el diesel por el hidrogel estampado, varía ligeramente con la temperatura como se observa en la Figura 28. A diferencia del sistema modelo en acetonitrilo, el diesel es una mezcla compleja de naturaleza hidrofóbica en donde el hidrogel prácticamente no se expande ni se contrae en respuesta al aumento de la temperatura. Este comportamiento ya se describió anteriormente con el grado de hinchamiento en hexadecano, el cual es un solvente hidrofóbico, muy parecido al diesel.

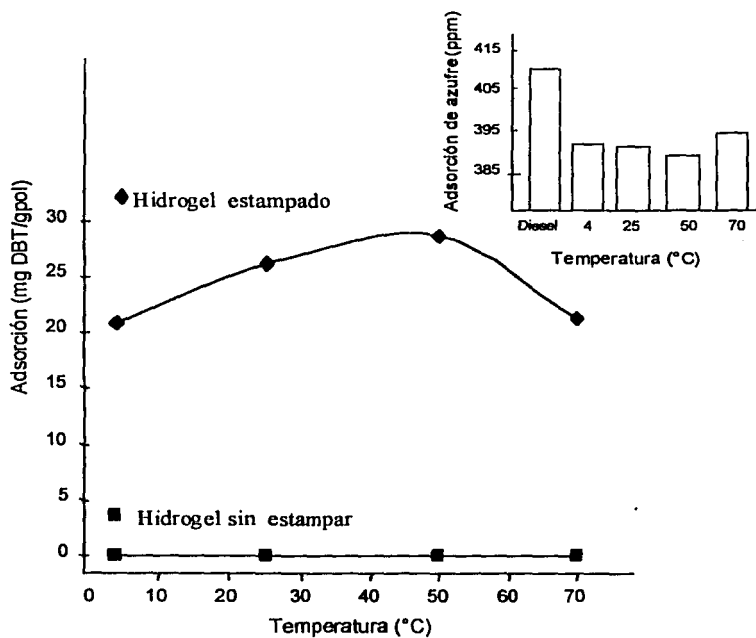
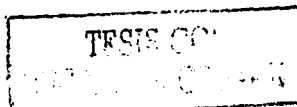


Figura 28. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de compuestos azufrados presentes en el diesel expresado en ppm de azufre y mgDBT/gpol.



CONCLUSIONES

- Se sintetizaron hidrogeles de quitosano entrecruzado y estampado con DBTS así como un hidrogel entrecruzado sin estampar, estos hidrogeles fueron caracterizados por espectrofotometría infrarroja.
- Se obtuvo un hidrogel de quitosano con sitios de reconocimiento específicos para la DBTS.
- El hidrogel no estampado adsorbe más DBTS en comparación con el estampado. Sin embargo, la adsorción del estampado permitió reconocer a la DBTS en tanto que el no estampado mostró una adsorción no específica de los ligandos.
- Se obtuvo una adsorción máxima tanto para el hidrogel estampado como para el no estampado a las 7 horas lo que sugiere una morfología macromolecular similar de ambos hidrogeles.
- La adsorción de la DBTS para el hidrogel no estampado y estampado se ajustan de manera satisfactoria al modelo de BET y Langmuir, respectivamente.
- El modelo de BET predice una adsorción en multicapas, lo que implica mayor interacción entre los ligandos y el modelo de Langmuir una adsorción en monocapa, es decir, mayor interacción del ligando con el adsorbente. Esto sugiere una mayor homogeneidad de sitios de adsorción en el hidrogel estampado.
- El hidrogel estampado mostró una adsorción selectiva frente a DBTS en comparación de DBT, FLO y DMDBT.
- Se observó que la adsorción de DBTS está relacionada con la conformación de la matriz polimérica a una temperatura que coincide con la temperatura de síntesis.

-
- El hidrogel estampado reconoce y adsorbe selectivamente a compuestos azufrados, con una capacidad de adsorción máxima del orden de 28.8 mgDBT/gpol. En tanto que el hidrogel sin estampar no adsorbe.
 - Es posible sintetizar adsorbentes específicos para compuestos organoazufrados refractarios a HDS o bien para compuestos nitrogenados inhibidores del proceso de HDS.
 - La regeneración del adsorbente, extracción del ligando, deberá hacerse mediante el uso de un solvente polar como metanol.
 - El proceso de adsorción de compuestos organoazufrados basado en hidrogeles estampados molecularmente no requiere de altas presiones ni consumo de agua, oxígeno o hidrógeno como insumo a diferencia de las demás alternativas

GLOSARIO

Aerobio: Capaz de vivir sólo en presencia de oxígeno

Albúmina: Sustancia orgánica soluble en agua, coagulable, contenida en la clara del huevo, en la sangre, en la leche, etc.

Alquilación: Proceso de polimerización que une olefinas e isoparafinas para obtener gasolina de baja sensibilidad y elevado octanaje

Aminoácido: Es un compuesto que contiene un grupo amino y un grupo carboxilo.

Anaerobio: Capaz de vivir sin oxígeno

Análogo del estado de transición: Es un intermediario en la transformación de una sustancia

Anticuerpo: Proteína producida por animales superiores, en respuesta a una sustancia específica (antígeno)

Antígeno: Es una sustancia, por lo general, una proteína o un carbohidrato, que estimula la formación de anticuerpos cuando es rechazada en un animal superior

Aromáticos: Son compuestos petrolíferos que contienen un anillo benzénico, el cual no está saturado, pero es muy estable

Átomo: Partícula de un elemento químico

Atracciones de van der Waals: La atracción se debe a la fuerza electrostática

Biocompatible. Que puede formar parte de organismos vivos

Biodegradable: Que puede ser destruido por bacterias u otros agentes biológicos

Catalizador: Sustancia que hace que una reacción química tenga lugar sin que ella misma cambie químicamente

Cepa microbiana: Individuo microbiano de la misma especie

Coagulante: Sustancia que puede precipitar a otras sustancias en una masa sólida o coágulo

Coenzima: Molécula orgánica que funciona conjuntamente con una enzima en el desarrollo de la catálisis bioquímica

Coloide: Sistema fisicoquímico, en el cual las partículas de una sustancia se encuentran suspendidas en un líquido, sin formar disolución

Condensación: Paso del estado gaseoso al estado líquido

Copolimerización: Polimerización efectuada a partir de dos o varios monómeros diferentes

Craqueo: Ruptura de hidrocarburos de elevado peso molecular a compuestos más ligeros, mediante la aplicación de calor

Destilación: Procedimiento mediante el cual se separan los componentes de una mezcla líquida, de acuerdo con su punto de ebullición

Dialisis: Es la separación de los constituyentes de una mezcla, mediante una membrana

Dipolo: Que tiene dos cargas las cuales se deben a la distribución de los electrones, es decir, tiene un extremo positivo y un extremo negativo

Disociación: Ruptura de un compuesto químico

Energía de activación: Es la energía que debe darse a los reactivos para que pueda llevarse a cabo una reacción

Enlace covalente: se forma cuando un átomo comparte sus electrones con otro átomo

Enlace iónico: Se forma por la atracción de dos átomos de cargas opuestas

Entalpía: Es la energía que tiene un sistema, debida a la suma de su fuerza interna y del producto de la presión por el volumen

Enzima: Proteína catalítica producida por células vivas

Filtración: Sistema donde el medio fluye a través de una membrana que sirve para separar dos fases

Fluculante: Sustancia que puede romper un sistema coloidal en partes más pequeñas

Hélice α : Consiste de una estructura regular que gira a la derecha

Hélice β : Consiste de una estructura ligeramente plegada, es decir, tiene una forma escalonada

Heterogéneo: Compuesto de partes diferentes

Hidrocarburo: Compuesto de carbono e hidrógeno

Hidrogel: Sustancia coloidal de consistencia viscosa, obtenida en medio acuoso que tiende a hincharse al contacto con un disolvente

Hinchamiento: Aumento de volumen

Inhibidor: Es una sustancia que impide o retrasa una reacción

Inmovilización: Se define como cualquier técnica que restrinja el movimiento libre de una célula o compuesto químico

In vitro: Reacciones biológicas que tienen lugar en células y organismos vivos

Ión: Átomo o grupo de átomos que ha ganado (aniones) o perdido (cationes) uno o varios electrones

Inherente: Que no se puede separar

Isomerización: Reordenación de las moléculas de hidrocarburos de cadena lineal para dar productos de cadena ramificada

Metabolismo: Procesos físicos y químicos mediante los cuales se sintetizan los componentes celulares y energía

Microencapsulación: Procedimiento mediante el cual se logra formar una membrana, sobre la superficie de microgotas de alguna disolución

Olefinas: Las olefinas no existen de forma natural en el petróleo pero se forman durante el procesado, y se caracterizan por tener como mínimo dos átomos de carbono unidos por dobles enlaces

Parafinas: Son hidrocarburos que se caracterizan por que sus átomos de carbono se hallan unidos mediante enlaces sencillos, los cuales están saturados con átomos de hidrógeno

Petroquímico: Productos químicos derivados del petróleo

Puente de hidrógeno: Se forma cuando el protón de un átomo de hidrógeno, unido por covalencia a un átomo electronegativo, es atraído hacia un segundo átomo electronegativo

Polar: Que tiene una carga electrostática neta o una distribución asimétrica de las cargas

Polimerización: Combinación de dos o más moléculas no saturadas para formar una molécula de peso molecular superior

Proteínas: Son polímeros de aminoácidos

Quelación: Reacción con un ión o átomo metálico

Reacción endotérmica: Reacción en la que debe añadirse energía para llevar a cabo una reacción

Reacción exotérmica: Reacción en la que se desprende calor

Reformado: Conversión de fracciones de nafta en productos mediante catalizadores para un mejor comportamiento detonante

Sustancias hidrofílicas: Son sustancias polares las cuales pueden formar puente de hidrógeno con el agua, por lo que pueden disolverse en ellas

Sustancias hidrofóbicas: Cuando una sustancia no polar se agrega al agua esta no se disuelve, por la falta de un puente de hidrógeno que las una

Sustrato: Compuestos sobre los que actúa un agente, por ejemplo una enzima

Tóxicos: Dicese de las sustancias nocivas para los organismos vivos

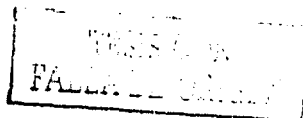
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFIA

- 1) Adamson, Arthur W. (1990): "Physical chemistry of surfaces". 5ª Edición. *John Wiley and Sons Inc*, New York. 777p.
- 2) Aguilar, Rodríguez, E., J. Ancheyta Juárez., A. Fragoso Gopar y R. Zárate Ramos. (2001): "Capítulo 3 Refinación" en: *Prospectiva de la investigación y el desarrollo tecnológico del sector petrolero al año 2025. Instituto Mexicano del Petróleo, México*. Pp 67-90.
- 3) Aizawa, Y. y T. Noda. (1988): "Antistatic photographic paper". *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,189,859 (88,189,859)*.
- 4) Aitani, A. M., M. F. Ali., y H. H. Al-ali. (2000): "A review of non conventional methods for the desulfurization of residual fuel oil". *Petroleum Science and Technology*, **18** (5 y 6): 537-553.
- 5) Allen, A. Orr. (1975): "Improved infrared technique for measurement of hydrogen bonding parameter of solvents". *Journal of paint technology*, **47**(8):45-49.
- 6) Andersson, L. y K. Mosbach. (1990): "Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared whit non covalent and non ionic interactions". *Journal of Chromatography*, **516** :313.
- 7) Asunuma, H., T. Akiyama., K. Kajiya., T. Hishiya. y M. Komiyama. (2000): "Molecular imprinting of cyclodextrin in water for the recognition of manometer-scaled guests". *Analytica Chimica Acta*, **4**(35):25-33.
- 8) Atakis P. W. (1991): "Fisicoquímica". 3ª Edición. Iberoamericana, México.
- 9) Ayala, M., Robledo R. N., Lopez Munguia A. y R. Vázquez Duhalt. (2000): "Substrate specific and ionization potential in chloroperoxidase catalyzed oxidation diesel fuel ". *Environmental Science and Technology*, **34**(13): 2804-2809.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

-
- 10) Baxter, A., Dillon y K. D. A. Taylor. (1992): "Improved method for i. r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan". *International Journal Biological Macromolecules*, **14**(6):166-169.
- 11) Bröggeman, Oliver. (2001): "Catalitically active polymers obtained by molecular imprinting and their application in chemical reaction engineering". *Biomolecular Engineering*, **18**: 7-7.
- 12) Calatayud, M. "Adsorción de moléculas en una superficie sólida" <http://nuvol.uji.es/~calatayu/adsorcion.html>. p8
- 13) Casado, J., S. Francisco y S. Rincón. (1985): "Kinetic study of adsorption processes in solution". *Journal of Chemistry*. **62**:800-802.
- 14) Castro, B., M. J. Whitcombe, E.N. Vulfson, R. Vázquez-Duhalt y E. Bárzana. (2001) "Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels". *Analytica Chimica Acta*, **435**:83-90.
- 15) Collumbell, C., O. Damour., C. Gagnieu., F. Poinsignon., C. Echinnard. y J. Marichy. (1998): "Biomaterials for artificial skin and implants containing acetylated chitosan, collagen's and glycosaminoglycans". Patente Europea, EP 296,078.
- 16) Dabulis, K. y A.M. Klibanov. (1992): "Molecular imprinting of proteins and other macromolecules resulting in new adsorbents". *Biotechnology and Bioengineering*, **39**:176-185.
- 17) Daniels F. y R. A. Alberty. (1980): " Physical chemistry". 5^a Edición. John Wiley and Sons Inc. New York, 687p.
- 18) Dhal, P., y F. Arnold. (1991): "Template mediated synthesis of metal complexing polymers for molecular imprinting". *Journal of the American Chemical Society*, **113**:7417.
- Dickert, F. L., H. Bhesenböck y M. Tortschanoff. (1998): "Molecular imprinting through van der Waals interactions: florescence detection of PAHs in water". *Advanced materials*, **10**(2):149-151.



-
- 23) Duff D. G., R Sheina y H. Vaughan. (1998): "Adsorption from solution". *Journal of Chemistry*, **65**:815-816.
- 24) Enoki, T., K. Tanaka., T. Watanabe., T. Oya., T. Sakiyama., Y. Takeoka., K. Ito., G. Wana., M. Anaka., K. Hara., R. Du., J Chuang., K. Wasserman., A. Yu., S. Masamune y T. Takeoka. (2000): "Frustrations in polymer conformation in gels and their minimization through molecular imprinting". *Physical Review Letters*, **85**(23):5000-5003.
- 25) Folsom, B. R., D. R. Schieche., P. M. DiGrazia., J. Werner. & S. Palmer. (1999): "Microbial desulfurization of alkylated dibenzothiophenes from a hydrodesulfurized middle distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19". *Applied Environ. Microbiology*, **65**(11):4967-4972.
- 26) Fordsdyke, D. R. (1995): "The Origins of the Clonal Selection Theory of Immunity. A Case Study for Evaluation in Science". *FASEB. Journal*, **9**: 164-166,.
- 27) Gabor A. Somorjai. (1994): "Introduction to surface chemistry and catalysis". *John Wiley & Sons. Inc.* New York.
- 28) Gallagher, J. R., E. S. Olson y D. C. Stanley. (1993): "Microbial desulphurization of dibenzothiophene. A sulphur specific pathway". *FEMS Microbiology Letters*, **107**:31-36.
- 29) Gonzalez, R.G. (1996): "Can you make low-sulphur fuel and remain competitive Hart's Fuel". *Technology and Management*, (11/12), 56-61.
- 30) Hirano S., H Senda., Y. Yamamoto. y A. Watanabe. (1984): "Chitin and chitosan and related enzymes". J. P. Zikakis, ediciones *Academic Press*. pp. 77-95.
- 31) Hosoya, K., Y. Iwakoshi., K. Yoshisako., K. Kimata., N. Tanaca., H. Tekehira y J. Haginika. (1999): "An unexpected molecular imprinting effect for a polyaromatic hydrocarbon, anthracene, using uniform size ethylene dimethacrylate particles". *Journal of High Resolution Chromatography*, **22**(5):256-260.
- 32) Haupt, K. y K. Mosbach. (2000): "Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors". *Chemistry Review*. 2495-2504.

-
- 33) Kasumasa Y., Y. Yamamoto., T. Furuta., K. Miki. y K. Uekawa. (2001): "Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative Desulfurization of light oil". *University of Tokyo, Japan*.
- 34) Katayama H. (1988): "Enzyme membranes electrodes using chitosan membrane immobilized enzymes". *Jpn Kokai Tok-kyo Koho* JP 63,78,062 (88,78,062).
- 35) Kennet, G. M. y N. S. Radu. (2001): "Porogen and Cross-linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization". *Macromolecules*, **34**(3):658-661.
- 36) Kilbane II, J.J. (1991): "Mutant microorganisms useful for cleavage of organic C-S bonds". Patente de EUA 5,002,888.
- 37) Kilbane II, J.J. (1994): "Microbial cleavage of organic C-S bonds". Patente de EUA 5,358,869.
- 38) Kilbane II, J.J. (1998): "Adsorption of PCB's using biosorbents". Patente de EUA 5,750,065.
- 39) Klibanov, A. M. (2001): "Improving enzymes by using them in organic solvents". *Nature*, **409**:241-246.
- 40) Kobayashi, T., Y. Takiguchi., K. Shimahara y Sannan. (1998): *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **62**(9): 1463-1469
- 41) Kodama, K., K. Umehara., K. Shimizu., S. Nakatani., Y. Minoda. y K. Yamada. (1973): "Identification of microbial products from dibenzothiophene and its proposed oxidation pathway". *Agriculture Biology Chemistry*, **37**:45-50.
- 42) Kopecek, J. (2002): " Swell gels". *Nature*, **917**:388-391. Krajewca, Barbara. (2001): " Diffusional properties of chitosan hydrogel membranes ". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**:636-642.
- 43) Kritz, D., O. Ramström y K. Mosbach. (1997): "Molecular imprinting. New possibilities for sensor technology ". *Analytical Chemistry*, **69** (6): 345A-349A.

-
- 44) Kumar, R., P. K. Dutta. y S. Nakamura. (1998): "Methods of metal capture from wastewater" in: R. K. Trivedy eds. *Advances in wastewater treatment technologies*. Global Science India p 22.
- 45) Kumar, G., J. F. Bristow, P. J. Smith y G. F. Paine. (2000): "Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan". *Polymer*, **41**:2157-2168
- 46) Kumar, G., Paul J. Smith y Gregory F. Payne, (1999): "Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions". John Wiley & Sons Inc
- 47) Kusk, K. O. (1981): "Comparison of the effects of aromatic hydrocarbons on a laboratory alga and natural phytoplankton". *Bot. Mar.* **24**:611-613.
- 48) Kwichit, Oungbho y Bernd W. Müller. (1997). "Chitosan sponges sustained release drug carriers". *International Journal of Pharmaceuticals*, **156**: 229-237
- 49) Linaite, R. y J Blanco. (1976): "Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales". Edición. Ed. Trillas, México.
- 50) Lobo, L. S. y A. Bernardo (1974): "Adsorption isotherms and surfaces reaction kinetics". *Journal of Chemistry*, **51**:723-724.
- 51) Majeti, N. V. y Ravi Kumar. (2000): "A review of quitin and chitosan applications" *Reactive and Functional Polymers*, **46**:1-27
- 52) Makhaeik, E. E., H. Tenhu y A. R. Khokhlou. (2002): " Behavior of poly(N-vinylcapro-lactam-co-methacrylic acid macromolecular in solution: interplay between coulombic and hydrophobic interaction". *Macromolecules*, **35**:1870-1876.
- 53) Maldonado, y Campero. (1973) "Aspectos fundamentales de los procesos de refinación del petroleo". *Instituto Mexicano del Petróleo*, Pp. 23-44
- 54) Malik, K.A. (1978) " Microbial removal of organic sulphur from crude oil and the environment: Some new Perspectives". *Process in Biochemistry.*, **13**(9):10-13.
- 55) Manriquez, L., A Moreno., E. R. Tenorio & Herrera. (1991): "Guide to world crudes". *Oil and Gas Journal*, (3):45 .

-
- 56)Malik, K.A. (1978) " Microbial removal of organic sulphur from crude oil and the environment: Some new Perspectives". *Process in Biochemistry.*, 13(9):10-13.
- Manriquez, L., A Moreno., E. R. Tenorio & Herrera. (1991): "Guide to world crudes". *Oil and Gas Journal*, (3):45 .
- 57)Masukazu, Y., O. Takhashi y I. Jun-Ichiro. (1999): "Alternative molecularly imprinted membranes from a derivative of natural polymer, cellulose acetate". *Journal of Applied Polymer Science*, 72:493-499.
- 58)Masel, Richard I. (1996): "Principles of adsorption on solid". *John Wiley & Sons. Inc. New York*, Pp.299-301
- 59)Mark, H. F., N. M. Bikales., C. G. Overberger y G. Menges. (1985): "Enciclopedia of polymer science and engineering". Vol 1 New York, p 20.
- 60)Maron, Samuel H. & Prutton, Carl F. (1958): "Principles of physical chemistry". 3^a Edición. *Mc Millan Company*, España.
- 61)Martin, P., I. D. Wilson., D. E. Morgan., y K. Jones. (1997): "Evaluation of a molecular imprinted polymer for use in the solid phase extraction of propandiol from biological fluid". *Analytical Communications*, 34: 35-37.
- 62)Matsui, J., O. Dublhdier. y T. Takaeuchi. (1995): "Atrazine selective polymer prepared by molecular imprinting technique". *Chemisty Letters*, 6:489.
- 63)Matsui, J., M. Okada., M. Tsuruoka y T. Takeuchi. (1997): "Solid phase extraction of trazine herbicide using a molecularly imprinted synthetic receptor". *Analytical communications*, 34:85-87
- 64)Mattheus, F. y A. Gossen. (1997) "Applications of Chitin and Chitosan". *Technomic Publishing Company Inc. USA*, p333
- 65)Mc Cabe, Warren L. (1991): "Operaciones básicas de ingeniería química", 4^a Edición *Mc Graw hall*. México. Pp. 797-820
- 66)Monticello, D. J., D. T. Baker y W. R. Finnerty. (1985): "Plastid-mediated degradation of dibenzothiophene by *Pseudomonas* species". *Applied Environ. Microbiology*, 49:756-760.

-
- 67) Monticello, D. J. (1996): "Biocatalytic desulfurization of fossil fuels". Paper presented for the European refining technology conference, London England.
- 68) Monticello, D. J. (1998): "Riding the fossil fuel biodesulfurization wave". *Chemtech*, (7): 38-45.
- 69) Mosbach K., y O. Ramström. (1996): "The emerging technique of molecular imprinting and its future in Biotechnology". *Biotechnology*, **14**:163-170.
- 70) Mosbach, K., y Haupt K. (1998): "Some new developments and challenges in non-covalent molecular imprinting technology". *Journal of Molecular Recognition*, **11**:62-68
- 71) Mosbach y A. G. Maynes (1999): "Supports useful for molecular imprinting technology". Patente de EUA 5,959,050.
- 72) Muzzarelli, R. A. A. (1973): "Natural Chelating Polymers". Toronto: Pergamon of Canada Ltd, Pp. 83-95 .
- 73) Muzzarelli, R. A. A. (1989): "In Chitin and Chitosan". G. Skjak-Braek, T. Antoine and Sandford, eds. Elsevier Applied Science, Pp.139-147.
- 74) Muzzarelli, R. A. A. (1997): "Chitin". Toronto: Pergamon of Canada Ltd.
- 75) Muzzarelli, R. A. A., Muzzarelli Corrado y m. Terbojevich. (1997): "Chitin chemistry upgrading a renewable resource". *Carbohydrates in Europe* **19**(12):10-17.
- 76) Nichols, I., Ramström O., y K. Mosbach. (1995): "Insights in to the role of hydrogen bond and hydrophobic effect on recognition in molecularly imprinted polymer synthetic receptor mimics". *Journal of Chromatography*, **691**:334.
- 77) Ohshiro, T. y Y. Izumi. (1999): "Microbial desulphurization of organic sulphur compounds in petroleum". *Biosciences. Biotechnology and Biochemistry*, **63**(1): 1-9.
- 78) Oungbho, Kwichit., y Bernd W. Muller. (1997). "Chitosan sponges sustained release drug carriers". *International Journal of Pharmaceutics*, **156**: 229-237.
- 79) Oudar, Jaques. (1975): "Physics and chemistry surfaces". Ed Blakie and Son Limited. London.

-
- 80) Perry, R.H. y D.W. Green. (1997): "Perry's Chemical Engineer's Handbook". 7th Ed. Mc Graw-Hill, USA, Sección 16.
- 81) Qurashi, M. T., H. S. Blair. y S. J. Allen. (1992): "Studies on modified chitosan membranes II. Dialysis of low molecular weight *Polymer Science*, **46**:263.
- 82) Ramström, O. y Richard J. Ansell. (1998): "Molecular metabolites ". *Applied imprinting technology challenges and prospect for the future*. *Chirality*, **10**:195-209
- 83) Reichmuth, D. S., J. L. Hitle., H. W. Blanch y J. D. Keasling. (2000): "Biodesulfurization of dibenzotiofeno in *Escherichia Coli* is enhanced by expression of a *Vibrio Harvey* oxidoreductase gene". *Biotechnol and Bioengineering*, **67**(1): 72-78.
- 84) Rhee, S. K., J. H. Chang y H. G.. Chang. (1998): "Desulphurization of dibenzothiophene and diesel by a newly isolated *Gordona* strain, CYKS1". *Applied Environ Microbiology*, **64**:2327-233.
- 85) Roderich, Barn. (1998): "Microencapsulation of praw feed using chitin". Department of chemical engineering university of Queensland.
- 86) Ruiz, Montserrat, Ana María Sastre, y Eric Guibal. (2000): "Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan". *Reactive and Functional polymers* **45**:155-173.
- 87) Ruthven, D.M. (1984): "Principles of adsorption and adsorption processes". *John Wiley*, New York, 433p.
- 88) Sabino J. F. y L. L. Tanabe (1984): "Sublethal effects of phenanthrene, nicotine and pinane on *Daphnia pulex*". *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, **42**:778-784.
- 89) Satterfield, Charles N. (1980) "Heterogeneous catalysis in practice." Mc Graw Hill, Mexico, 416p.
- 90) Slade, Christopher J., y N. E. Vulfson. (1998): "Induction of Catalytic Activity in Proteins by Lyophilization in the Presence of a Transition State Analogue". *Biotechnology and Bioengineering*, **57**(2): 211-215

-
- 91) Sellergren, Börger. (2001): "Molecularly imprinted polymers". *Elsevier Science B.V. USA*, 525p.
- 92) Sellergren, Börger. (1997): "Non covalent molecular imprinting: antibody like molecular recognition in polymeric network material". *Trends Analytical Chemistry*, **16**:310.
- 93) Sellergren, B. y K. Shea (1994): "Enantioselective ester hydrolysis catalyzed by imprinted polymers " *Tetrahedron Asymmetry*, **5**:140- .
- 94) Sreenivasan, K. (1998): "Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polyurethane -poly(HEMA9 semi-interpenetrating polymer network as membrane" *Journal of Applied Polymer Science*, **70**:19-22.
- 95) Smith I, J. M. (1997): "Ingeniería de la cinética química" Editorial continental, S A de C V, pp. 365-377.
- 96) Smith II, Albert Lee. (1979): "Applied infrared spectroscopy: Fundamental, Techniques, and analytical problem-solving" *John Wiley*, New York, 322p.
- 97) Speight , J. G. (1998): "In The Chemistry and Technology of Petroleum". 3ª Edición, New York, Marcel Dekker, 918p.
- 98) Steinke, S., D. Sherrinton y I. Dunking. (1995): " Imprinting of synthetic polymers using molecular templates in advances in polymer science". *Advances In Polymer Science*, **192**:80-125
- 99) Sudhir, J., y J. R. Fair. (1991): "Adsorptive drying of hydrocarbon liquids". *Industrial Engineering Chemical Research*,. **30**:177-185.
- 100) Synder, C, H. (1995): " The extraordinary chemistry of ordinary things". 2ª edición, *John Wiley & Sons*, New York.
- 101) Takeoka Y., A. N. Berker., R. Du., T. Eniki., A. Grossberg., M. Kaqrdar., T. Oya., K. Tanaka., G. Wang., X. Yu. y T. Tanaka. (1999): " First order phase transition and evidence for frustrations in poly ampholytic fuels". *Physical Review Letters*, **82**(24):4863-4865.
- 102) Torres E., Tinoco R. y R. Vázquez Duhalt. (1996): "Solvent hydrophobicity predicts biocatalytic behavior of lignin peroxidase and cytochrome C in aqueous solution of water miscible organic solvents". *Journal of Biotechnology*, **49**:59-67.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

-
- 103) Turbert, I y V. Talanquer. (1997): "Sobre adsorción", *Facultad de Química*, pp186-190.
- 104) Umpleby II, Robert J., Sarah C. Baxte R. Y Chen., R. N. Shah y K. D. Shimizu. (2001): "Characterization of molecularly imprinted polymers whit the langmuir frendlich isotherm". *Analytical Chemistry*, **73**(19):4584-4591.
- 105) Umpleby, Robert, J., Gregóry T. Rushton, Ripal N. Shah etal. (2001): "Recognition direct site-selective chemical modification of molecularly imprinted polymers". Department of Chemistry and biochemistry, Sout Carolina.
- 106) United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1998): "Tier 2 Act".
- 107) Van Afferten, M., S. Schacht., J. Klein & H.G. Trueper. (1990): "Degradation of dibenzothiophene by Brevibacterium sp. DO". *Archives Microbiology*, **153**:324-328.
- 108) Vivek D. Savant. y J. A. Torres. (2000): "Chitosan based coagulating agent for treatment of cheddar cheese whey". *Biotechnol* **16**(6):1091-1097.
- 109) Vivek, P. Josh., N. K Rohini., G. K. Mohan y A. M. Raghunath. (1999): " Effect of solvents on selectivity in separation using molecularly imprinted adsorbent: separation on phenol and bis phenol A". *Industrial Engineering Chemical Research*, **38**: 4417-4423.
- 110) Watanabe, M., Tomoyuki A Kahoishi., Yoshitaka Tabata. y Daisuke Nakayama. (1998): "Molecular specific swelling of hidrogels in accordance whit the concentration of guest molecules". *Journal of the American Chemical Society*, **120**:5577-5578.
- 111) West, James R. (1995): "Some industrial aspects of adsorption". *Journal of Chemistry*, **22**:398-401.
- 112) Wolff, G. y G. Kirstein. (1990): "Measuring the optical activity of chiral imprints insoluble highly crosslinked polymers". *Angewandte Chemie International Edition English*, **29**:684
- 113) Wolff, G. y Veaper W. (1978): "Preparation of chromatographic sorbents with chiral cavities for racemic resolution". *Journal of Chomatography*, **167**:171.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

-
- 114) Yao, K. D., T. Perg., J. J. Yu., M. X. Xu., & M. F. A. Goosen. (1995):
"Microcapsules/microspheres related to chitosan". *Review Macromolecularly,
Chemestry and Physical.* **122**;123

TESIS
FALLA DE ORIGEN