

OBTENCIÓN DE SULFATO DE QUITOSANO Y SU APLICACIÓN EN EL PROCESO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN DE SUSPENSIONES COLOIDALES ANIÓNICAS DE CAOLINITA

Nely Ríos Donato¹, Ricardo Navarro Mendoza^{1*}, Mario Ávila Rodríguez¹,
Eduardo Mendizábal Mijares²

1) Instituto de Investigaciones Científicas. Universidad de Guanajuato. Cerro de la Venada, s/n. Colonia Pueblito de Rocha. Guanajuato, Gto. C.P. 36040. México. Correo electrónico: navarrm@quijote.ugto.mx

2) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería. Universidad de Guadalajara, México. Marcelino García Barragán 1451. Colonia Olímpica. Guadalajara, Jalisco. C.P. 44420. México.

RESUMEN

En este trabajo se describe la obtención del sulfato de quitosano (SQ), mediante la modificación química del quitosano (Q). El SQ fue caracterizado por FTIR, RMN-¹³C, análisis elemental y valoración potenciométrica. Con este método de síntesis se obtuvo una sustitución selectiva de los grupos hidroxilo del C₆ del quitosano, dejando sin sustituir los grupos amino. El producto obtenido fue utilizado para el tratamiento de coagulación-floculación de suspensiones modelo de partículas coloidales aniónicas de caolinita. El sulfato de quitosano presenta buenas propiedades de solubilidad y demostró ser un buen coagulante-floculante en medios ácidos. Las partículas aniónicas interaccionan con los grupos amino (cargados positivamente) formando puentes entre las cadenas poliméricas, favoreciendo la remoción de las partículas coloidales.

Palabras Claves: quitosano, sulfato de quitosano, coagulación-floculación, caolinita.

INTRODUCCIÓN

Las aguas naturales frecuentemente presentan contaminantes resultantes de la erosión del suelo, de la disolución de minerales y de la descomposición de la materia

orgánica y se encuentran presentes en proporciones muy variables. Además, la contaminación de las aguas aumenta constantemente, debido a la polución adicional atribuible al incesante desarrollo industrial y al crecimiento acelerado de la población del mundo. Para separar los materiales en suspensión, los procesos unitarios más comúnmente empleados son la sedimentación, eliminación por coagulación (seguida de una filtración) y precipitación química. La coagulación-floculación es el proceso que más se emplea en la eliminación de sustancias que causan turbiedad en el agua, las cuales están constituidas en su mayor parte por minerales calizos de diversos tamaños, los más pequeños (menores de 100 nm) denominados partículas coloidales, presentan propiedades de adsorción que influyen en su estabilidad, la cual depende de las condiciones del medio (pH y temperatura) [1-3]. Cuando la superficie de estos sólidos está en contacto con un líquido electrolito (soluciones acuosas), en la interfase se genera una diferencia de potencial eléctrico. Esto puede deberse a la adsorción de iones por el sólido o a la ionización de moléculas en la superficie sólida. Como resultado de esta diferencia de potencial, los iones de carga opuesta (contraiones) en la fase líquida son preferentemente atraídos hacia la interfase, quedando los sólidos suspendidos como partículas cargadas que se repelen entre sí, inhibiendo toda aglomeración, lo cual representa un problema, ya que le confieren turbidez y color al agua [4]. Si a estos sólidos se les elimina la carga, las partículas dejan de repelerse (coagulación) y tiene lugar la formación de flóculos (floculación), los cuales precipitan fácilmente. Este resultado se puede obtener por adición de iones apropiados a la disolución como son las sales de aluminio y los polielectrolitos, teniendo la carga del ion coagulante una gran importancia: cuanto más aumenta la carga, mayor es su poder coagulante [5,6].

El aluminio ha sido el coagulante más usado por su fácil manejo, su bajo costo y su facilidad para conseguirlo. Sin embargo, existen inconvenientes: al utilizar sales de aluminio, además de producirse grandes cantidades de sedimento, los altos niveles de aluminio remanente en las aguas tratadas ponen en riesgo la salud pública ya que grandes concentraciones de estas sales pueden ser causantes del síndrome de Alzheimer [7]. Una alternativa para disminuir el uso de sales inorgánicas son los floculantes orgánicos conocidos como polielectrolitos, también llamados ayudantes de coagulación. Los polielectrolitos utilizados en el proceso de coagulación-floculación, pueden clasificarse en

función de su origen en: sintéticos [8, 9] y naturales [10, 11]). Los polielectrolitos de carga positiva son los más usados en el tratamiento de aguas. Esto se debe a la habilidad de los polímeros catiónicos para la adsorción de coloides negativos, ya sea por interacción electrostática e interacciones químicas, así como por neutralización de la carga superficial negativa de las partículas coloidales, sin que se requiera de un peso molecular alto para hacer efectiva la desestabilización [12]. Entre los polielectrolitos catiónicos que han demostrado dar buenos resultados se encuentra la poliacrilamida (PAM) [8] y la polietilenimina (PEI) [9] que son de origen sintético y el quitosano (Q) [11] que es de origen natural.

El quitosano, es un polímero natural de alto peso molecular, obtenido por desacetilación de la quitina (N-acetilglucosamina), insoluble en agua pero soluble en soluciones ácidas, comportándose en este medio como un polielectrolito catiónico. En la estructura molecular del quitosano (Figura 1) se presenta un grupo amino (C_2) y dos grupos hidroxilo (C_3 y C_6). Con el propósito de que el tratamiento de aguas se realice a un costo razonable y eficiente y con un menor impacto ecológico, el quitosano ha sido tratado con soluciones alcalinas al 45% para obtener un alto índice de desacetilación y por consecuencia un mayor número de grupos amino protonables [13,14].

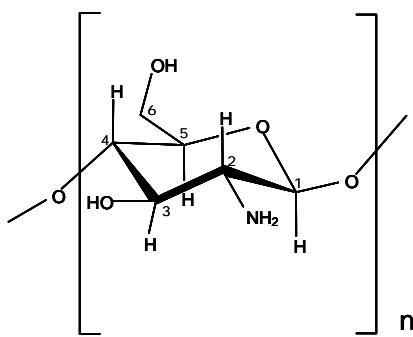


Figura 1. Estructura molecular del quitosano.

Divakaran y Sivansakara [15] emplearon el quitosano en la eliminación de partículas de caolinita, en un intervalo de pH de 5 a 9, con una turbidez inicial de 10 hasta 160 NTU, encontrando que la concentración óptima del polielectrolito fue de 1,0 mg/L a un

pH de 7,5, logrando un 90% de remoción de la caolinita.

Roussy y col. [16] aplicaron el quitosano al tratamiento de suspensiones de bentonita, obteniendo resultados muy favorables de remoción, utilizando cantidades muy pequeñas del polielectrolito, lograron la remoción de casi la totalidad de las partículas de bentonita (pH 5-9), con producción de flóculos grandes y estables, con sedimentación rápida. Además establecieron un mecanismo dual del quitosano: el de la neutralización de cargas y la floculación por entrampamiento.

Reacciones de sulfatación del quitosano han sido propuestas para mejorar sus propiedades de solubilidad y de coagulación-floculación. El quitosano puede ser susceptible a la introducción de grupos sulfato en tres posiciones de su estructura (C₂, C₃ y C₆) lo que indica que el máximo grado de sustitución (grado de sulfatación) posible es de 3. Gamzazade y col. [17] prepararon el quitosano disolviéndolo en una mezcla de formamida y ácido dicloroacético, a la cual agregaron ácido clorosulfónico manteniendo la temperatura baja (0-4°C) después de lo cual, dejaron la mezcla reaccionante a temperatura ambiente por 4 horas, obteniendo mezclas de compuestos mono, di y tri sulfatados sobre la cadena polimérica. Wolfrom y Shen Han [18] utilizaron piridina y ácido clorosulfónico para la formación de un complejo clorosulfónico a 0°C, para luego hacerlo reaccionar a ebullición con el quitosano. Estos autores mencionan que logran la sustitución del 90% de los grupos amino al igual que de los grupos OH obteniendo un producto amorfo soluble en agua. Huang y col. [19] obtuvieron un sulfato de quitosano donde el sulfato sustituye grupos NH₂ y OH, utilizando ácido clorosulfónico y formamida a una temperatura de 60°C y reporta que se alcanzó un grado de sustitución de 0,8. Naggi y col. [20] obtuvieron el 6-sulfato de quitosano utilizando una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorosulfónico a temperatura ambiente y precipitando el producto con dietiléter. Obtuvieron un grado de sulfatación entre 0,95 y 1,0, pero con una depolimerización significativa. Vongchan y col. [21] realizaron la sulfonación por medio de la técnica de Gamzazade modificada, la cual fue efectuada bajo condiciones semiheterogéneas utilizando un exceso de DMF, asegurando que obtiene un producto con tres fracciones de peso molecular de 66, 35 y 18 KDa y con un grado de sustitución de 1,45. Hayashi [22] registró una patente con la que se logra la sulfonación de los grupos OH de los C₃ y C₆ de manera selectiva, con un grado de

sustitución de 1,2, usando el complejo clorosulfónico y dimetilformamida (DMF) a una temperatura de 40°C y disolviéndolo en benceno o tolueno. Todos ellos sintetizan el sulfato de quitosano con el propósito de utilizarlo como sustituto de anticoagulantes naturales (heparina), por lo que en las síntesis anteriormente mencionadas se busca un grado alto de sustitución de los grupos OH y/o NH₂.

Aquí se propone modificar el quitosano mediante la sustitución parcial de los grupos OH por grupos sulfatos (Figura 2), con el propósito de que sea soluble en agua a pH ácido y neutro, además que pueda ser utilizado como coagulante-floculante de partículas coloidales aniónicas. El carácter anfolítico del polielectrolito puede contribuir a reforzar interacciones electrostáticas entre cadenas, favoreciendo el proceso de floculación. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis del sulfato de quitosano parcialmente sulfatado, obtenido mediante una reacción química de sustitución selectiva de los grupos OH presentes en el quitosano, su caracterización y su comportamiento en el proceso de coagulación-floculación de suspensiones modelo de partículas aniónicas de caolinita.

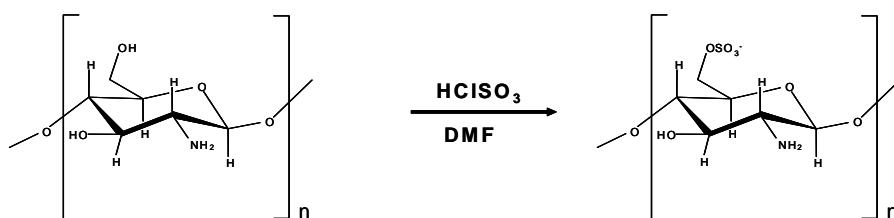


Figura 2. Reacción de sulfatación del quitosano.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización del sulfato de quitosano. El producto reportado por Hayashi [22] presenta una sustitución selectiva de los grupos OH, pero el grado de sustitución es alto (1,2), por lo cual el producto es demasiado soluble y no es eficaz para la coagulación-floculación del sistema coloidal estudiado. En este trabajo, el sulfato de quitosano fue sintetizado utilizando una variante del procedimiento reportado por Hayashi

[22], al que se le hicieron algunas modificaciones para obtener un menor grado de sulfatación.

Primeramente, se aplicó un pretratamiento al quitosano con la finalidad de provocar una expansión de la estructura molecular del polímero y permitir el acceso de los reactivos a los grupos funcionales internos, favoreciendo que la reacción de sulfatación se realice en todo el material y no solo en superficie. Este pretratamiento consiste básicamente en disolver el quitosano en medio ácido y luego precipitarlo en medio alcalino en forma de gel. Despues se realiza una serie de lavados con agua, posteriormente el agua se sustituye gradualmente con metanol y luego con DMF, para obtener un gel de quitosano impregnada con DMF, el cual es el medio en que se realizó la reacción de sulfatación. A continuación se describe el procedimiento detallado.

Se disolvió 1,0 g de quitosano seco (desacetylada al 85% y con un peso molecular de 125 KDa, Chitine, Francia) en 50 mL de ácido acético al 1% y enseguida se precipitó con NaOH 0,25 M. Este producto fue lavado con agua hasta que el pH del agua de lavado fue neutro, entonces fue filtrado y puesto en metanol para desalojar toda el agua atrapada por el quitosano. Esta etapa se repitió dos veces y a continuación el producto fue nuevamente filtrado. El sólido fue puesto en DMF con agitación, se filtró y filtrado y conservó en DMF hasta su utilización.

Se colocó un matraz de 3 bocas conteniendo 5 mL de DMF (Sigma-Aldrich, EUA) sobre un baño de hielo, con una agitación eficiente y se gotearon lentamente 4,5 mL de HClSO₃ (Sigma-Aldrich, EUA). Una vez formado el complejo HClSO₃-DMF, se agregaron enseguida poco a poco 25 g de tolueno (Karal, México). Posteriormente se quitó el baño de hielo y se calentó hasta una temperatura aproximada de 35°C, hasta disolución total del complejo clorosulfónico. Entonces se agregó el quitosano impregnado con DMF y se dejó reaccionar durante dos horas. A continuación, se separó la fase líquida y el producto sólido se lavó con metanol varias veces. El producto se disolvió en agua alcalinizada con NaOH 5 N a un pH aproximado de 12. Posteriormente el producto fue purificado y concentrado por medio de ultrafiltración (UF) utilizando una celda de UF (Millipore, Series 800 Stirred Amicon de 200 mL de capacidad, 63,5 mm diámetro) a una presión de 50 psi con membrana de 10 KDa. Finalmente la solución fue evaporada y el producto fue secado a

45°C.

El producto sulfatado seco (SQ) fue molido y caracterizado obteniendo los espectros de FTIR (Perkin Elmer Model Spectrum One), por el método de la pastilla con KBr, RMN de ^{13}C de sólidos obtenido con un equipo Varian modelo Gemini 2000 de Banda ancha 300 MHz. El análisis elemental se realizó con un Analizador Elemental Marca Fisions Modelo EA 1108. Para obtener las curvas de valoración potenciométrica, se utilizó un procedimiento similar al descrito por Parada y col. [23]. El producto se disolvió en agua y se acidificó con HCl 0,1 N hasta un pH aproximado de 2 y se tituló con una solución de NaOH 0,1 N con un valorador Metrohn, modelo Tritino 716 DMS, con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia Ag/AgCl.

Preparación de las suspensiones coloidales. Las suspensiones de partículas coloidales de caolinita (Burguess 17, Burguess Pigment Company, USA.) fueron preparadas suspendiendo cantidades conocidas de caolinita en una solución de NaCl 0,01M en agua desionizada. Sin dejar de agitar, se ajustó el pH al valor deseado. Después se dejó reposar la suspensión durante dos horas para sedimentar las partículas de mayor tamaño. El material decantado se eliminó y la suspensión fue separada para los estudios de coagulación-floculación.

Soluciones de polielectrolito (Q y SQ). La solución de quitosano se preparó disolviendo 0,100 g de Q en 10 mL de HCl 0,1 N y enseguida se aforó en un matraz de 100 mL completando el volumen con agua desionizada. La solución de sulfato de quitosano se preparó disolviendo 0,100 g de SQ en agua desionizada y se aforó a 100 mL.

Pruebas de coagulación-floculación. En un equipo para prueba de jarras (Phipps & Bird modelo PB-700) fueron realizadas las pruebas de coagulación-floculación utilizando para este fin un volumen de 1 L de suspensión coloidal en cada jarra, al cual se le agregó la cantidad necesaria de la solución de polielectrolito (Q o SQ) para obtener la concentración deseada. Después de agregar el polielectrolito, se aplicó una agitación rápida (3 minutos a 200 rpm) y enseguida una agitación lenta (30 minutos a 30 rpm). Posteriormente se

suspendió la agitación, iniciando la etapa de sedimentación. Se colectaron muestras a diferentes tiempos de sedimentación y a partir de las medidas de absorbancia a 350 nm, se determinó la turbidez (NTU, unidades nefelométricas de turbidez). Los resultados fueron graficados en función del tiempo de sedimentación, pH y concentración de polielectrolito.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El producto sulfatado, SQ, es un sólido color ámbar, soluble en agua. El espectro de FTIR (Figura 3) muestra la banda característica, a 1234 cm^{-1} , correspondiente al grupo C-O-S y otra a 811 cm^{-1} correspondiente a los grupos S=O [19, 20].

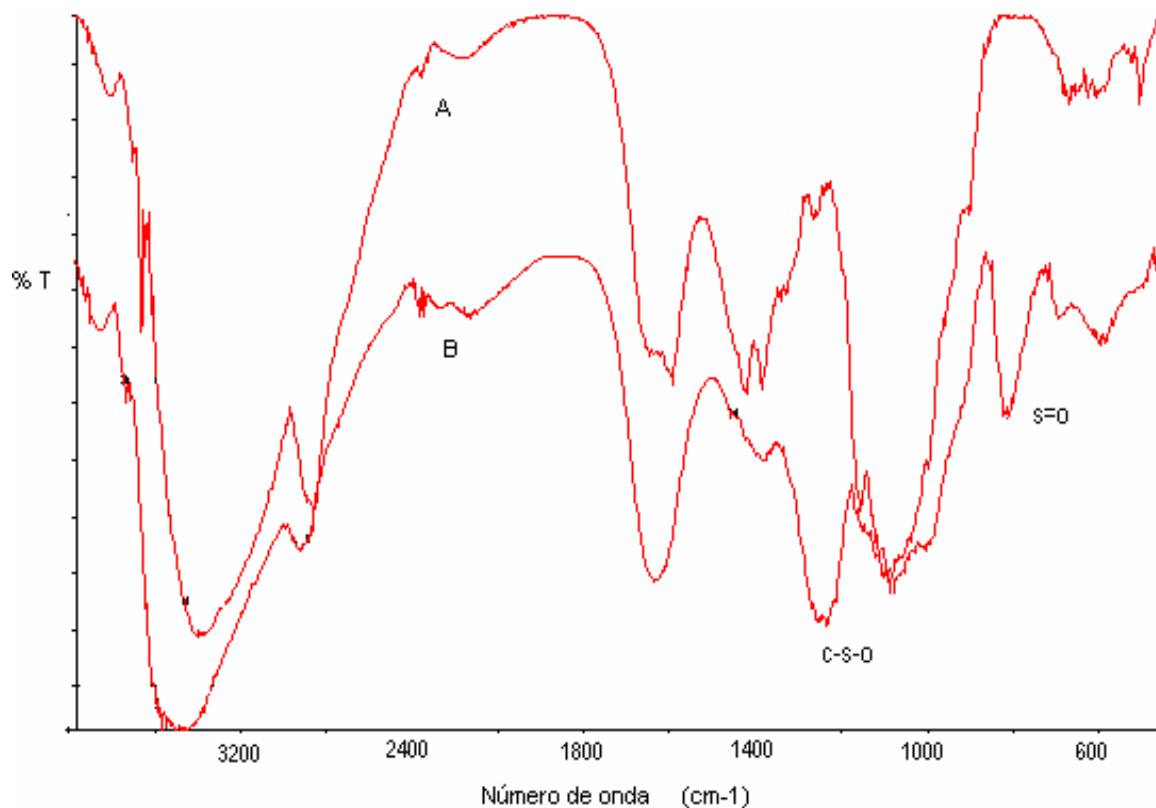


Figura 3. Espectros de FTIR. A: Quitosano, y B: Sulfato de quitosano.

En la Figura 4 se observan los espectros de RMN- ^{13}C obtenidos para el quitosano (Q) y el sulfato de quitosano (SQ), observándose señales similares para ambos compuestos.

En la Tabla 1 se muestra la asignación de las señales a los carbonos correspondientes a la estructura de la Q y del SQ. Al comparar los espectros de RMN de ^{13}C de la Q sólida (Figura 4 A) y el SQ sólido (Figura 4 B), se puede observar el desplazamiento de la señal del C₆ de 60 a 68 ppm debido a la introducción de los grupos SO₄⁻ y no se presentan evidencias de que el sulfato haya reaccionado significativamente con el grupo hidroxilo del C₃, ni con el grupo amino del C₂. Esto concuerda con el espectro obtenido por Naggi [20] para el 6-sulfato de quitosano.

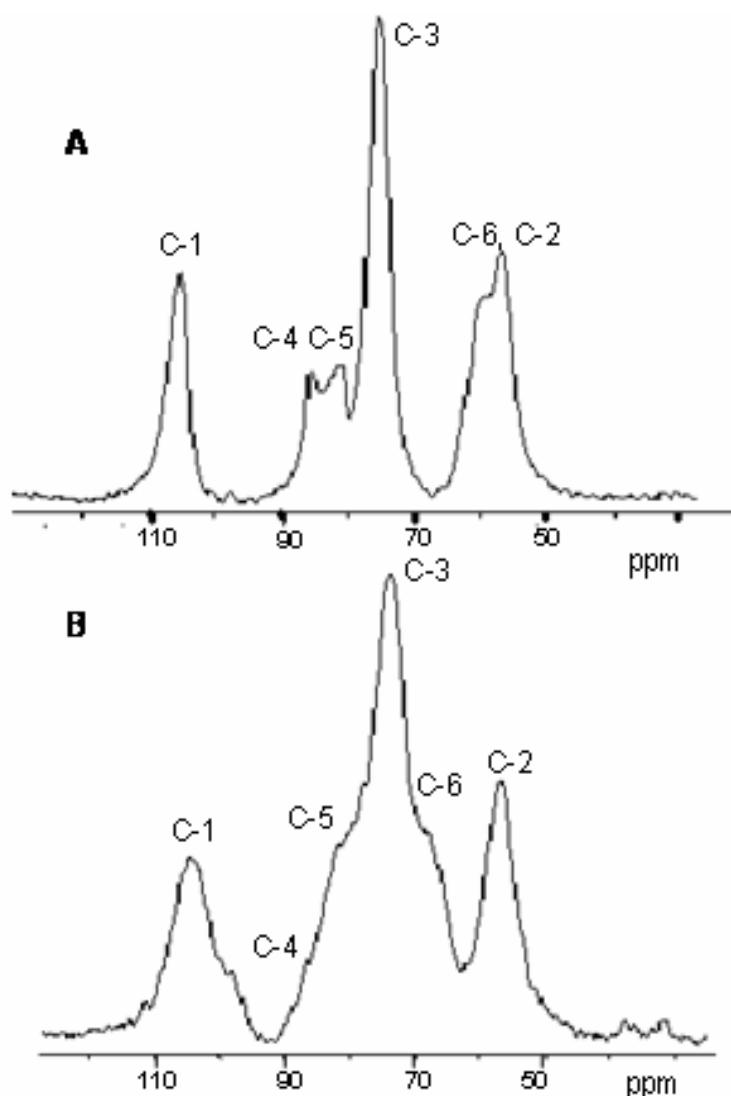


Figura 4. Espectros de RMN- ^{13}C de sólidos: A) quitosano, y B) sulfato de quitosano.

Tabla 1. Asignación de las señales obtenidas en los espectros de RMN-¹³C de sólidos para Q y SQ en ppm.

COMPUESTO	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Q	105	56	73	87	81	60
SQ	105	56	73	86	81	68

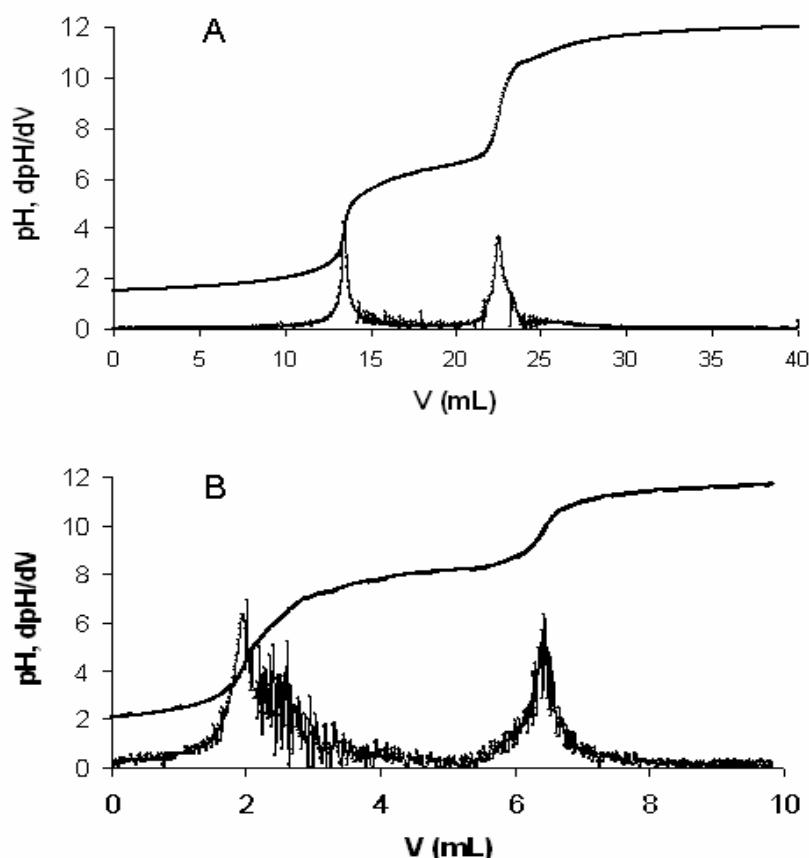


Figura 5. Curvas de valoración potenciométrica: A) quitosano, y B) sulfato de quitosano.

Las curvas de valoración obtenidas para Q y SQ (Figura 5) muestran la protonación de los grupos amino de manera bien definida. No fue posible detectar los grupos sulfato del SQ debido a la alta acidez de estos grupos. Aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch se determinó un pK_a 6,2 para la Q y un pK_a 7,7 para el SQ, además con los valores del volumen de valorante gastado y la cantidad de masa empleada de Q y SQ se

determinó la fracción de grupos amino protonables. Para la Q fue del 84%, que concuerda de manera aproximada con el grado de desacetilación (85%) especificado por el fabricante, mientras que para el SQ fue del 74%. Esto implica una sustitución parcial del grupo amino ($\pm 10\%$), permaneciendo una cantidad importante de grupos amino disponibles para el proceso de coagulación-floculación.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos del análisis elemental de la Q y del SQ. Los valores obtenidos para la Q son semejantes a los reportados por Cárdenas y col. (42,6% C, 7,73% H, 7,98% N) [24]. Por medio de la relación molar entre el azufre y el nitrógeno, S/N, obtenida del análisis elemental se determinó que el grado de sustitución es de alrededor de 0,7. Con este grado de sulfatación se busca favorecer la solubilidad en agua, pero con buenas propiedades de coagulación-floculación.

Tabla 2. Valores obtenidos del análisis elemental para el quitosano (Q) y el sulfato de quitosano (SQ).

Muestra	% C	% H	% N	% S
Q	42,3	7,0	7,9	-
SQ	25,0	4,2	4,7	7,6

Los resultados obtenidos en la aplicación del SQ en el proceso de coagulación-floculación de caolinita son los siguientes. Se probaron dos lotes de sulfato de quitosano, con diferente grado de sustitución: 1,2 y 0,7, los cuales fueron obtenidos con el procedimiento propuesto por Hayashi [22] y por el procedimiento modificado por nosotros, respectivamente.

Cuando se utilizó sulfato de quitosano con un grado de sustitución de 1,2, el SQ prácticamente no removió la caolinita a ninguno de los pH estudiados (3-6), posiblemente debido a que se vuelve muy soluble y aunque probablemente se forman puentes entre la caolinita y el SQ, no son suficientes para inducir la precipitación. Cuando se utilizó sulfato de quitosano, con un grado de sustitución de 0,7, la eliminación de caolinita fue más efectiva. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

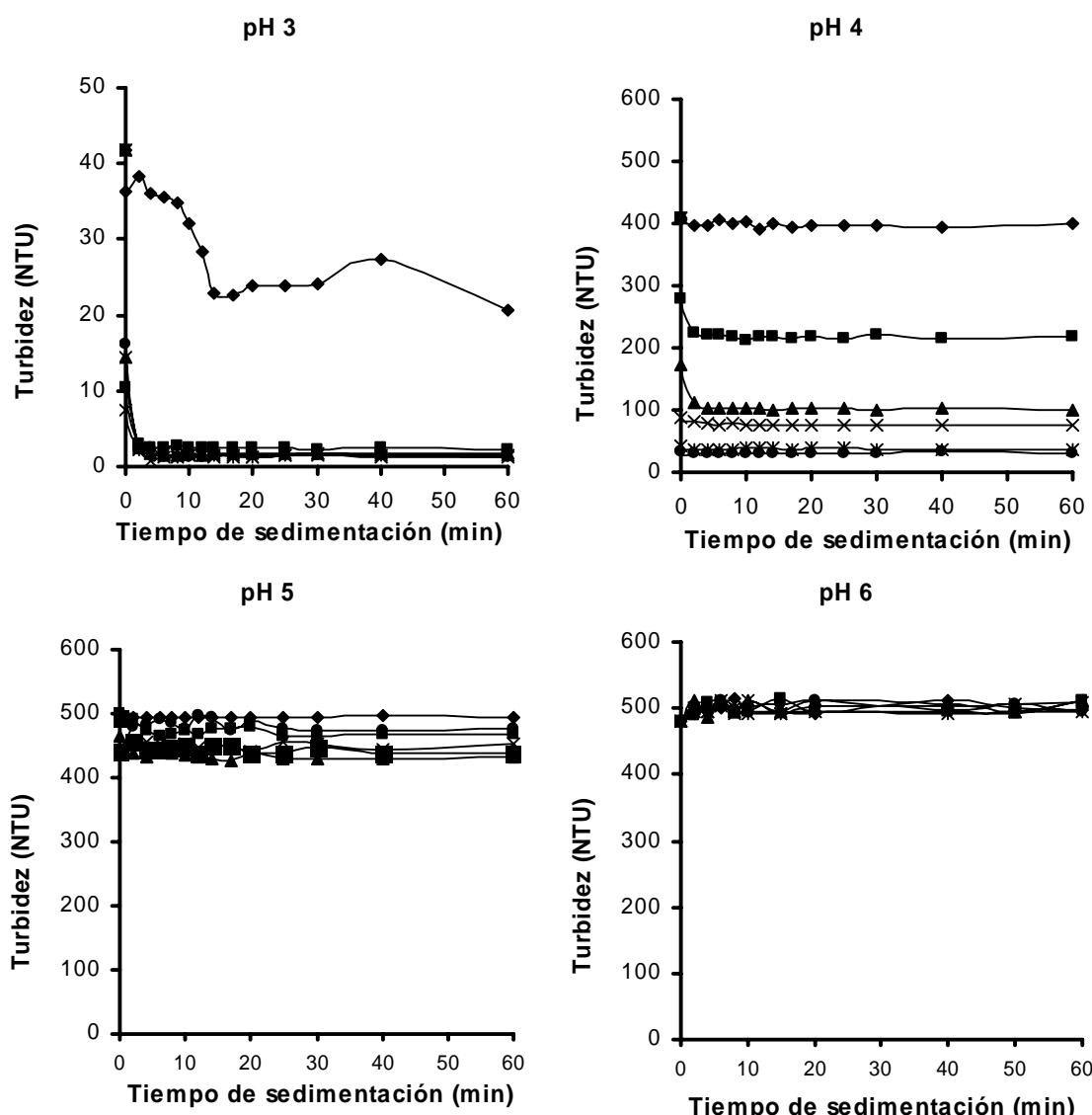


Figura 6. Comparación de la eficiencia de remoción de caolinita (1,0 g/L) como función del tiempo y del pH para diferentes concentraciones de SQ. Blanco (◆); 2 ppm (■), 4 ppm (▲), 6 ppm (x), 8 ppm (*), 10 ppm (●).

En la Figura 6 se comparan los resultados obtenidos con suspensiones de 1,0 g/L de caolinita para diferentes valores de pH y diferentes concentraciones de SQ en función del tiempo de sedimentación. Los resultados obtenidos para los blancos (suspensiones en ausencia de SQ), muestran que las suspensiones son muy estables a valores de pH superiores a 3, de manera que la turbidez se mantiene prácticamente constante durante todo

el tiempo de sedimentación y aumenta con el pH. A medida que el pH disminuye, la cantidad de caolinita suspendida (medida en unidades NTU) es menor, ya que en medios ácidos disminuye la carga de la caolinita y la repulsión entre las partículas, debido a la cercanía del punto isoeléctrico, dando lugar a la floculación. Sin embargo, no toda la caolinita es precipitada naturalmente. Cuando se adiciona el SQ a la suspensión a pH 3, se observa una disminución significativa de la turbidez de la suspensión. La concentración del SQ no tiene un efecto significativo en la remoción de las partículas de caolinita a este valor de pH, alcanzando valores inferiores a 4 NTU, en dos minutos, aún para la concentración más baja (2 ppm).

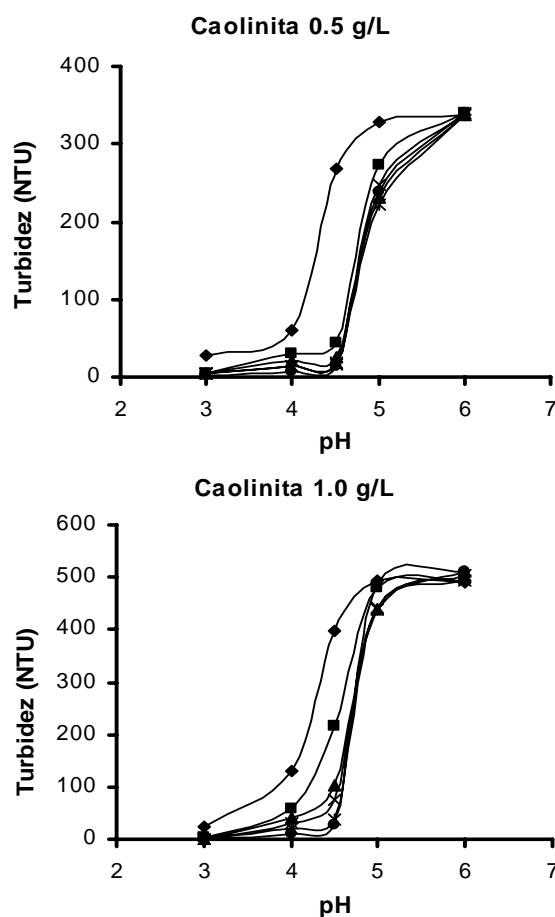


Figura 7. Eliminación de caolinita (0,5 y 1,0 g/L) con sulfato de quitosano. Efecto del pH y la concentración de sulfato de quitosano (SQ). Ensayo blanco (♦); 2 ppm (■); 4 ppm (▲); 6 ppm (×); 8 ppm (*); 10 ppm (●). Tiempo de sedimentación: 20 minutos.

A pH 4,5, la turbidez inicial es muy elevada (aproximadamente 400 NTU) y disminuye rápidamente por efecto de la adición de SQ, pero en este caso, la turbidez disminuye gradualmente con la concentración de SQ. A valores de pH mayores (5 y 6), la turbidez se incrementa aún más y el SQ muestra un efecto menor, aún a las mayores concentraciones de SQ estudiadas (10 ppm). Para mostrar de una manera más clara, las observaciones anteriores, en la Figura 7, se muestra la turbidez de suspensiones de caolinita de 0,5 y 1,0 g/L, después de 20 minutos de sedimentación, en función del pH, para diferentes concentraciones de SQ.

En estas curvas se hace más evidente el efecto del pH en la estabilización de las suspensiones. También se observa que el mayor efecto del SQ se presenta a pH 4-4,5, logrando una disminución significativa de la turbidez. Este efecto es independiente de la concentración de SQ para bajas concentraciones de caolinita (0,5 g/L), pero en el caso de la suspensión con mayor concentración de caolinita (1,0 g/L), se observa un efecto más significativo de la concentración del SQ. En general, a los pH de 5 y 6, el SQ presenta un efecto menor en la turbidez.

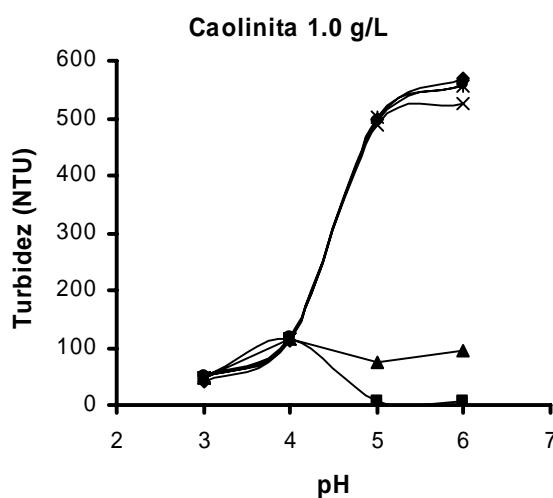


Figura 8. Remoción de caolinita (1,0 g/L) con quitosano. Efecto del pH y la concentración de quitosano. Ensayo blanco (◆); 2 ppm (■); 4 ppm (▲); 6 ppm (×); 8 ppm (*); 10 ppm (●). Tiempo de sedimentación: 20 minutos.

Con el propósito de comparar la eficiencia de remoción de caolinita con SQ y con Q, se realizaron pruebas utilizando quitosano. La Figura 8 muestra que a altas concentraciones de quitosano (10, 8 y 6 ppm) la suspensión permanece estable, obteniéndose curvas similares al blanco, en todo el dominio de pH estudiado. Para bajas concentraciones de quitosano (4 y 2 ppm), tampoco hay diferencia respecto al blanco a pH 3 y 4. Sin embargo, se observa buena remoción de la caolinita a pH 5 y 6. Con concentraciones menores de quitosano (1,0 y 0,8 ppm) se obtuvieron curvas (no mostradas) prácticamente idénticas a las obtenidas con 2 ppm. Al comparar las Figuras 7 y 8, se observa que la eficiencia de remoción de caolinita, a pH 4 – 4,5, es más alta con sulfato de quitosano, aunque a pH 5 y 6 es más efectiva la quitosano. También se observó que en el caso de la Q, el tiempo de sedimentación requerido (10 min.) es mayor que en el caso del SQ (2 minutos).

CONCLUSIONES

Con el método propuesto se obtuvo un sulfato de quitosano, soluble en agua y sulfatado en la posición C₆ (grado de sulfatación de 0,7), con una cantidad importante de grupos amino libre (74%).

El sulfato de quitosano demostró una buena eficiencia en la eliminación de partículas coloidales de caolinita a valores de pH bajos (3–4,5). Esta eficiencia es mayor que la del quitosano a esos mismos valores de pH. Además el tiempo necesario para la sedimentación es muy corto (2 minutos).

AGRADECIMIENTOS. Nuestro agradecimiento al Dr. Guillermo Mendoza Díaz (Facultad de Química, Universidad de Guanajuato) por los análisis de RMN y al Dr. Fernando A. López Dellamary-Toral por el análisis elemental (Instituto de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara). También agradecemos al CONACYT (Ref. U44768-Q) y al Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica CONACYT-Gobierno del Estado de Guanajuato (clave: GTO-2003-C02-11881).

BIBLIOGRAFÍA

1. American Water Works Association, Inc. “*Tratamiento y calidad del agua*”. McGraw-Hill, Madrid, 1975.

2. A. Rushton, A.S. Ward y R.G. Holdich. “*Solid-liquid filtration and separation technology*”. 2^a edición. John Wiley & Sons, Ltd., Nueva York, 2000
3. M. Rigola Lapeña “*Tratamiento de aguas industriales*”, Editorial Alfaomega marcomb., México, 1999
4. Gaston Charlot “*Curso de química analítica general. Soluciones acuosa y no acuosas*”, Toray-Masson, Barcelona, 1980
5. A. Amirtharajah, C.R. O'Melia “*Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*”. AMERICAN WORKS ASSOCIATION, McGraw-Hill Nueva York, 1990.
6. M.B. Hocking y K.A. Klimchuk, J. Macromolec. Sci. - Rewiews in Macromolecular Chemistry and Physics, **39**, 177-203 (1999).
7. D.R.C. McLauchlan. Environmetrics, **6**, 233-275 (1995).
8. L. Besra, D.K. Sengupta y S.K. Roy, Separation Purification Technology, **33**, 251-264 (2003).
9. J. Porubská, B. Aience y T.G.M. Van de Ven, Colloids and Surfaces, **210**, 223-230 (2002).
10. N. Almendárez de Quezada, Revista Iberoamericana de Polímeros, **5**, 45-54 (2004)
11. R. Divakaran y V.N. Sivasankara Pillai. Water Research, **36**, 2414-2418 (2002).
12. Kirk-Othmer. “*Encyclopedy of chemical tecnology*”, New York, 1998, Limusa.
13. Pan, Huang, Chen., Colloids and Surface A- Physicochemical and Engineering Aspects, **147**, 359-364 (1999).
14. C. Huang, S. Chen y H. Ruhsing Pan. Water Research, **34**, 1057-1062 (2000).
15. R. Divakaran, V.N y Sivasankara Pillai. Water Research, **35**, 3904-3908 (2001).
16. J. Roussy, M. Van Vooren y E. Guibal, J. Dispersion Science and Technology, **25**, 663-677 (2004).
17. A. Gamzazade, A. Sklyar, S. Nasibov, I. Suchkov, A. Shashkov y Y. Knirel, Carbohydrate Research, **34**, 113-116 (1997).
18. M.L. Wolfrom y T.M. Shen Han, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1764-1766 (1958).
19. R. Huang, Y. Du, J. Yang y L. Fan. Carbohydrate Research., **338**, 483-489 (2003).
20. A.M. Naggi, G. Torri, T. Compagnoni y B. Casu “*Chitin in nature and technology*”,

R.A.A. Muzzarelli, C. Jeuniaux y G.W. Gooday (editores), Plenum Press, Nueva York (1986).

21. P. Vongchan, W. Sajomsang, W. Kasinrerk, D. Subyen y P. Kongtawelert. *Science Asia*, **29**, 115-120 (2003).

22. J. Hayashi. United States. Número patente: 5.229.504. July 20, 1993.

23. L.G. Parada, G.D. Crespín, R. Miranda e I. Katime, *Revista Iberoamericana de Polímeros*. **5**, 1-16 (2004).

24. G. Cardenas, J. Sanzana y L. Inoccentini. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. **47**, 529-535 (2002).