

DESARROLLO Y APLICACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN EN EL PROCESO DE HIDRÓLISIS PARA EL TRATAMIENTO DE DESECHOS EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

Montoya Murillo Valeria Celina (1), Mendoza María de los Ángeles (2)

1 [Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | [montoyamv2013@licifug.ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Química y Biomédica, División de Ciencias e Ingeniería, Campus León] | [angeles.mendoza@ugto.mx]

Resumen

Se realizó la síntesis de compuestos de coordinación (M-MEBEN-X) mediante el uso del ligante (R)-(+)- α -Methyl-benzylamine HCl (MEBEN), con los metales (M): Zn(II) y Mg(II); donde X = Cl. Los complejos metálicos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja fundamental (FTIR). Una vez caracterizados los complejos de coordinación fueron probados en el proceso de hidrólisis de pelo, siendo éste, un residuo procedente de la industria del curtido, con la intención de obtener como producto principal la macromolécula de queratina. Se obtuvieron mejores resultados en el proceso de hidrólisis con el complejo de coordinación de Zn(II) respecto al complejo de Mg(II), dicho proceso se realizó a una temperatura de 50°C y un tiempo de cuatro horas.

Abstract

Synthesis of coordination compounds (M-MEBEN-X) was performed using the (R)-(+)- α -Methyl-benzylamine HCl (MEBEN) binder with the (M): Zn (II) and Mg (II); Where X = Cl. The metal complexes obtained were characterized by fundamental infrared spectroscopy (FTIR). Once characterized the coordination complexes were tested in the process of hair hydrolysis, this being a residue from the tanning industry, with the intention of obtaining as main product the keratin macromolecule. Better results were obtained in the hydrolysis process with the coordination complex of Zn (II) with respect to the Mg (II) complex, this process was carried out at a temperature of 50 ° C and a time of four hours.

Palabras Clave

Síntesis; complejo metálico; hidrólisis; pelo.

INTRODUCCIÓN

Síntesis de Compuestos de coordinación

La química de coordinación es la rama de la química inorgánica que se encarga, entre otros, del estudio de la formación, propiedades y reactividad de los compuestos de coordinación. Según las recomendaciones de la IUPAC [1], ésta denomina a los compuestos de coordinación como “entidad de coordinación”. En el contexto de la química de los elementos del bloque d o metales de transición, el término entidad de coordinación se emplea para indicar a un compuesto en el que un átomo o ion metálico está rodeado por un conjunto de otros átomos, moléculas o iones denominados ligantes (del latín *ligare*, unir)[2][3].

Hidrólisis de pelo de residuo de la industria del curtido

La industria del curtido representa una de las más importantes en la ciudad de León Guanajuato, sin embargo, produce un gran porcentaje de residuos de desecho, entre ellos el pelo, del cual se obtienen toneladas diarias y actualmente no se cuenta con métodos que cumplan los requerimientos sobre su tratamiento, por eso la importancia de buscar alternativas viables.

El pelo es una fibra natural rica en proteína (queratina). Su forma depende totalmente de los enlaces disulfuro que presente la queratina la cual constituye del 65-95% del peso del pelo. [4]

La queratina se compone de 19 aminoácidos:

- Glicina
- Alanina
- Fenilalanina
- Valina
- Leucina
- Isoleucina
- Triptófano

- Prolina
- Serina
- Treonina
- Tirosina
- Metionina
- Cisteína
- Cistina
- Arginina
- Lisina
- Histidina
- Ácido Aspártico
- Ácido Glutámico

La composición de estos aminoácidos en la estructura de la queratina depende de varios factores como la fisiología, la nutrición entre otros.

Para llevar a cabo la hidrólisis se han propuesto varias rutas como la hidrólisis ácida que se basa en el uso principalmente de ácido sulfúrico, este procedimiento destruye varios aminoácidos importantes como lo son el triptófano, metionina, cistina y cisteína, la temperatura y presión son extremas y se genera una gran cantidad de sal. [5]

La hidrólisis alcalina por su parte solo destruye la serina y la treonina mientras que mantiene el triptófano intacto, se pueden utilizar varias bases aunque la más común y efectiva es NaOH, seguido de urea y thiourea para completar este tipo de proceso [6].

La hidrólisis enzimática es la más precisa ya que las enzimas que se utilizan son especialistas en destruir y conservar lo más conveniente del producto según su uso, las condiciones que manejan dependen de la enzima, de las rutas mencionadas la hidrólisis enzimática tiene un costo mayor. [5]

En este trabajo de investigación se lleva a cabo la síntesis de dos compuestos de coordinación, con el ligante MEBEN y con Zn(II) y Mg(II), posteriormente se prueba la reactividad de estos en la reacción de hidrólisis de pelo y se hace una caracterización del producto, así como la obtención del rendimiento obtenido con el fin de medir su efectividad en dicho proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados fueron: (R)-(+)- α -Methylbenzylamine, cloruro de magnesio(II) hexahidratado (Mallinckodt, Reactivo analítico), cloruro de zinc(II) (Merck, Reactivo), etanol absoluto (Karal), ácido clorhídrico concentrado(Karal), agua destilada (Karal). Parrilla de agitación Corning (PC-420D). Equipo de secado Felisa (FE-292AD). La caracterización de los complejos de coordinación se realizó en espectroscopía infrarroja fundamental (4000 – 400 cm^{-1}) (Thermo scientific iD1 transmission Nicolet iS5) en pastillas de KBr.

Síntesis y caracterización

Síntesis del clorhidrato de (R)-(+)- α -Methylbenzylamine.

A (R)-(+)- α -Methylbenzylamine adicionar lentamente ácido clorhídrico (HCl) concentrado, mantener en agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora. Se obtiene el producto en estado sólido color blanco, soluble en Agua.

El espectro IR registrado en KBr entre 4000 - 400 cm^{-1} presenta las bandas características del ligante MEBEN HCl. Se observan las bandas en: 1460 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})_{\text{alif}}$, 3410 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_3)^+$, 1510 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_3)^+_{\text{sym}}$.

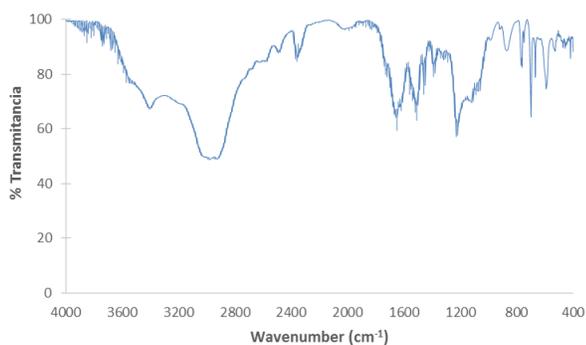


IMAGEN 1: Espectro IR del ligante (MEBEN-HCl).

Síntesis y caracterización de los complejos M-MEBEN-X

La síntesis de los complejos se realizaron a partir del clorhidrato de (R)-(+)- α -Methylbenzylamine.

La sal metálica de ZnCl_2 (10 mmol) fue disuelta en agua destilada (10 mL). A continuación, bajo agitación constante se adicionó lentamente el ligante MEBEN-HCl (10 mmol). Se dejó en agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y secado a 60°C. Rendimiento 76%. Soluble en agua, etanol, metanol, acetonitrilo. Insoluble en acetona y cloroformo.

El espectro IR registrado en KBr entre 4000 - 400 cm^{-1} presenta las bandas características del ligante MEBEN. Se observan las bandas en: 1480 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})_{\text{alif}}$, 1610 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_2)$.

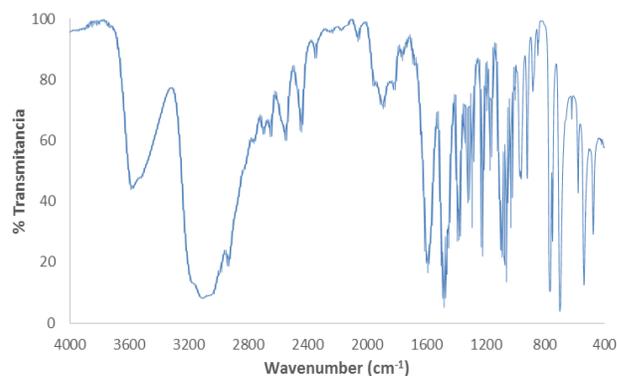


IMAGEN 2: Espectro IR del complejo Zn-MEBEN-X

La sal metálica de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) fue disuelta en agua destilada (10 mL). A continuación, bajo agitación constante se agregó lentamente el ligante MEBEN-HCl (10 mmol). Se dejó en agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y secado a 60°C. Rendimiento 61%. Soluble en agua, etanol, metanol. Parcialmente soluble en acetonitrilo y acetona. Insoluble en cloroformo.

El espectro IR registrado en KBr entre 4000 - 400 cm^{-1} presenta las bandas características del ligante MEBEN. Se observan las bandas en: 1460 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})_{\text{alif}}$, 1650 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_2)$.

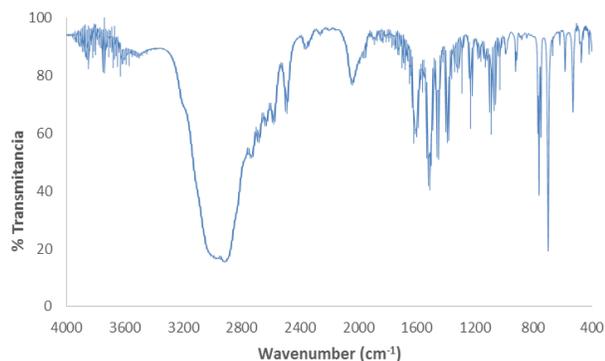


IMAGEN 3: Espectro IR del complejo Mg-MEBEN-X.

Reactividad de los complejos de coordinación.

- *Reactividad del complejo de Zn(II):*

A una muestra de 0.2 g de pelo previamente lavado, adicionar:

- Una concentración 0.5 molar del complejo Zn-MEBEN-X en solución acuosa, se dejó la reacción en agitación durante 4 horas a 50°C. Después se filtró para retirar el pelo sin reaccionar, la solución presenta color amarillo, al adicionar lentamente acetona fría se observa la formación de un ligero precipitado color blanco. Se filtró en Amicon Ultracel- 30K, se hace una extracción con agua destilada, se secó en un horno de secado a 50°C durante 10 min. Rendimiento del 9.6%.
- Una concentración 1.0 molar del complejo Zn-MEBEN-X en solución acuosa, se dejó la reacción en agitación durante 4 horas a 50°C. Después se filtró para retirar el pelo sin reaccionar, la solución presenta color ámbar, al adicionar lentamente acetona fría se observa la formación de un ligero precipitado color blanco. Se filtró en Amicon Ultracel- 30K, se hace una extracción con agua destilada, se secó en un horno de secado a 50°C durante 10 min. Rendimiento del 19.2%.

En ambas concentraciones, después de 4 horas de reacción la muestra de pelo es totalmente pulverizado.

Bajo las dos concentraciones se observa el mismo espectro IR registrado en KBr entre 4000 – 400

cm⁻¹, el cual presenta las bandas características a los grupos funcionales de los aminoácidos: 700 cm⁻¹ $\nu(\text{CH}_2 - \text{S-S} - \text{CH}_2)$, 1650 cm⁻¹ $\nu(\text{NH}_2)$, 1700 cm⁻¹ $\nu(\text{C=O})$.

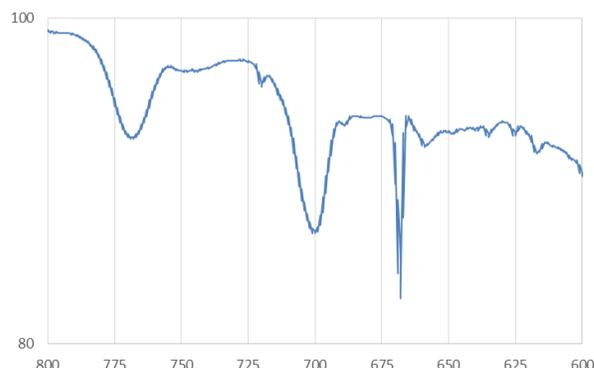


IMAGEN 4: Espectro IR de reactividad del complejo de Zn(II) ampliado de la banda C-S-S-C.

- *Reactividad del complejo de Mg(II):*

A una muestra de 0.2 g de pelo previamente lavado, adicionar:

- Una concentración 0.5 molar del complejo Mg-MEBEN-X en solución acuosa, se dejó la reacción en agitación durante 4 horas a 50°C. Después de este tiempo no se observa cambio alguno en la muestra de pelo, y la solución acuosa no presenta coloración como se observa en la reacción con el complejo de Zn(II).

A diferencia de los resultados obtenidos con el complejo de Zn(II), después de 4 horas de reacción, la muestra de pelo se mantiene del mismo tamaño.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los complejos metálicos sintetizados M-MEBEN-X (M= Zn(II) y Mg(II)) presentan bandas características en el espectro de IR entre 4000-400 cm⁻¹ del ligante MEBEN, La banda $\nu(\text{C-N})_{\text{alif}}$, observada en el complejo de Zn(II) presenta una diferencia de 20 cm⁻¹ respecto al ligante libre, mientras que la banda correspondiente a $\nu(\text{NH}_3)^+$, no se observa en el complejo, sin embargo si se observa la banda $\nu(\text{NH}_2)$ en 1610 cm⁻¹. En el complejo de Mg(II) no se observa diferencia en la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C-N})_{\text{alif}}$, sin

embargo no se observa la banda $\nu(\text{NH}_3)^+$, y la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{NH}_2)$ en 1650 cm^{-1} , estos resultados nos indican la formación de un complejo metálico, sin embargo es necesario realizar más estudios de caracterización que nos pueda dar más información de la configuración de éstos.

Los resultados en reactividad nos indican que el complejo que presento reactividad es el de Zn(II) a una temperatura de 50°C durante un tiempo de 4 horas, ya que se puede apreciar en espectroscopía FTIR fundamental las bandas características de grupos funcionales de aminoácidos, sin embargo, es necesario realizar una serie de estudios para saber que aminoácidos y/o péptidos tenemos presentes después de la reacción con el complejo de coordinación Zn-MEBEN-X. Así como buscar las condiciones óptimas para mejorar el rendimiento de la reacción.

CONCLUSIONES

En la actualidad los métodos reportados para el tratamiento de desecho de pelo proveniente de la industria del curtido, resultan insostenibles tanto en la parte económica como ambiental, por lo que esta nueva técnica propuesta puede resultar una alternativa para el tratamiento de este desecho. Considerando los resultados, éstos indican que el complejo de Zn(II) obtenido en este trabajo de investigación son alentadores, ya que la técnica de espectroscopía infrarroja muestra la presencia de enlaces C-S, C-S-S-C y C=O, presentes en los aminoácidos.

Sin embargo, es necesario optimizar el proceso de la reacción como son concentración, tiempo y temperatura así como la caracterización total del producto obtenido (aminoácido, péptido y/o proteína).

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la asesoría brindada a este tema al Mtro. José Martín Calvillo Mares, investigador del Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC).

REFERENCIAS

- [1] Nic, J., Jirat, J., Kosata B. (2004). Recommendations for the Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC). Blackwell Scientific Publications.
- [2] Ribas, J. (2000). Química de Coordinación. Ed. Univ. Barcelona. Barcelona.
- [3] Hernández, M. G. (2010). Tesis Doctoral, Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con ligandos híbridos N,O-pirazol. Aplicaciones en Catálisis y Síntesis de Nanopartículas. Facultad de Ciencia. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [4] Rangel, E. Z. (2013). Tesis Licenciatura, Extracción de la queratina del cabello por medio de una hidrólisis ácida. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.
- [5] Pasupuleti, V. K., Braun S. (2010). State of the art manufacturing of protein hydrolysates. Demain, A.L.. XIII, 3-4. Recuperado de: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/15d60b23cad18ebc?projecto r=1>.
- [6] Mowafi, S., El-Kheir, A. A., Taleb M. A., El-Sayed, H. (2016). Keratin and Sericin: State of the Art and Future Outlook. Der Pharma Chemica, 8(21), 22-30. Recuperado de: <http://www.derpharmachemica.com/pharma-chemica/keratin-and-sericin-state-of-the-art-and-future-outlook.pdf>