

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y
MANUFACTURERA**



**“ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA QUITOSANA EN
EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES”**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

INGENIERO QUIMICO

**POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACION DE
CONOCIMIENTOS**

PRESENTADO POR :

OLGA FRIDA BULLON CAMARENA

LIMA - PERU

2003

RESUMEN

La quitosana, poli[β - (1→4)- 2 -amino -2- deoxi - D- glucopiranos], producto de la desacetilación parcial de la quitina , poli (N-acetil-D-glucosamina), polímero natural que se encuentra en los exoesqueletos de crustáceos, insectos y hongos, es el polisacárido natural más abundante después de la celulosa. La quitosana es un aminopolisacárido que se caracteriza por: i) su alta afinidad por los iones metálicos debido a la gran cantidad de grupos amino presentes en su estructura y ii) posee propiedades fisicoquímicas, que la hacen un material de gran capacidad adsorbente, quelatante, floculante y otras propiedades que determinan su utilidad en múltiples aplicaciones potenciales en el Tratamiento de aguas residuales industriales como adsorbente de los bifenilos policlorados (PCB's), adsorbente de tintas y colorantes, formando quelatos con iones de Cobre, Plomo, Vanadio, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Platino, Paladio presentes en disoluciones, en la recuperación de proteínas como agente coagulante.

Palabras clave: QUITOSANA, QUITINA, BIOPOLÍMERO, TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

**“ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA QUITOSANA EN
EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES”**

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN	5
II.	ANTECEDENTES DE LA QUITOSANA	7
III.	CARACTERIZACION DE LA QUITOSANA	10
IV.	OBTENCIÓN DE LA QUITOSANA	14
	4.1 MATERIA PRIMA	15
	4.2 DESPROTEINIZACIÓN	15
	4.3 DESMINERALIZACIÓN	19
	4.4 DECOLORACIÓN	20
	4.5 DESACETILACIÓN	21
	4.6 FACTORES QUE AFECTAN LA PRODUCCIÓN	23
	4.7 TÉCNICAS ALTERNATIVAS PARA LA DESACETILACIÓN	26
	4.8 RENDIMIENTO DE LA QUITINA Y QUITOSANA	28
V.	USO DE LA QUITOSANA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	29
	5.1 ADSORCION DE BIFENILOS POLICLORADOS	29
	5.2 ADSORCION DE TINTAS Y COLORANTES	32

5.3	ESTUDIOS DEL EQUILIBRIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Cu (II)	36
5.4	FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE Y VANADIO CON QUITOSANA	40
5.5	RECUPERACIÓN DE PROTEINAS EN EL PROCESAMIENTO DE CAMARON	43
5.6	EVALUACIÓN DE QUITINA Y QUITOSANA COMO ADSORBENTES DE FENOLES Y CLOROFENOLES	
5.7	REMOCIÓN DE CIANURO LIBRE Y COMPLEJOS CIANURADOS	49
5.8	EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS, MECANISMOS DE SORCIÓN E INFLUENCIA DE LA ESPECIACIÓN	50
5.9	REMOCIÓN DE TRAZAS DE NIQUEL DESDE UNA SOLUCIÓN	52
5.10	ADSORCIÓN DE IONES Cr (VI) POR QUITOSANA	53
5.11	QUITOSANA CALCAREA: OBTENCIÓN Y USO EN CONTROL AMBIENTAL	56
VI.	ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN	58
VII.	CONCLUSIONES	60
VIII.	BIBLIOGRAFÍA	61

I. INTRODUCCIÓN

La historia del hombre nos demuestra que el agua, fluido vital, ha sido uno de los principales recursos limitantes de su desarrollo económico y social. La relativa escasez de este fluido y su importancia determinante para el funcionamiento de los ecosistemas terrestres, motivan que el agua sea uno de los principales objetivos de protección ambiental de la sociedad moderna.

La contaminación del medio ambiente es un problema bastante crítico en los últimos tiempos, que ha obligado a todos los países del mundo a tomar medidas urgentes con leyes severas y el Perú no es la excepción. La normatividad ambiental en el Perú establece en la Constitución Política del Perú de 1993, en su artículo 2º inciso 22, lo siguiente: **“Toda persona tiene derecho a: La paz, la tranquilidad, al disfrute del tiempo libre y al descanso, así como a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida . Todos tienen el deber de conservar dicho ambiente”**. Desde entonces se han dictado en forma objetiva las normas legales fundamentales, en cada sector productivo, que toda persona o empresa interesada en desarrollar actividades en el sector industrial dentro del país debe tomar en cuenta.

Los efluentes industriales acuosos antes de ser descargados a la línea de alcantarillado o a cualquier cuerpo de agua, deben cumplir con ciertas características, para no alterar los ecosistemas, preservar el medio ambiente y cumplir con las Reglamentos de Protección Ambiental en la Industria Manufacturera, los cuales fijan unos límites máximos permisibles para determinados parámetros, que no debe exceder ningún efluente industrial acuoso. Debido a la gran capacidad de adsorción de metales pesados, de componentes orgánico volátiles y características de

depuración y remoción de contaminantes en aguas residuales en el sector industrial.

El objetivo del presente informe es la divulgación de estudios desarrollados sobre su obtención y usos, para que sirva como referencia básica para el desarrollo de nuevas sustancias derivadas, propiedades y aplicaciones potenciales de la quitosana y derivados, en el tratamiento de agua residual industrial.

II. ANTECEDENTES

La quitina fue aislada por primera vez en 1811 por el químico y botánico Henry Braconnot; el estudio de la química de la quitina está asociado a tres científicos laureados con el Premio Nobel : Emil Fisher (1903), quien sintetizó la glucosamina; Paul Karrer (1929), quien usó “extracto de caracol” para degradar la quitina y Walter N. Haworth (1939), quien estableció la configuración absoluta de la glucosamina .

El conocimiento sobre las propiedades y aplicaciones de la quitina y sus derivados fue incrementándose rápidamente en las últimas décadas del siglo pasado. Sin embargo, científicos con vasta experiencia en diferentes disciplinas tuvieron dificultades en adoptar un método de preparación y análisis, debido a la amplia variedad de parámetros a considerar en su producción, lo que determinará finalmente las propiedades particulares del material de acuerdo al proceso, siendo éste el mayor problema para el progreso de la ciencia de la quitina.

Muzzarrelli et al.,[1977] publicaron “Quitina” a modo de un compendio de todas las publicaciones hasta entonces conocidas en el mundo, esta publicación daba a conocer así todo cuanto se había desarrollado en el campo de los polisacáridos y biopolímeros respecto de la quitina y la quitosana hasta entonces. La cantidad y variedad de artículos de trabajos de investigación de este compendio testificaban el carácter interdisciplinario del estudio de la quitina y la quitosana, como Medicina Humana, Medicina Veterinaria; Biología, Química, Ingeniería, Ecología, Oceanografía, Entomología y otras áreas.

Se conocen muchos métodos usados para la obtención e identificación de la quitina publicados en revistas de investigación especializadas, los cuáles no fueron suficientemente específicos en reportar las técnicas de caracterización de la quitina y quitosana de manera clara. Por ejemplo, reporta la literatura que el “método quitosana” desarrollado en 1928 usado posteriormente por otros investigadores, para detectar la presencia

de quitina en algunos estructuras esqueléticas invertebradas, pudo conducir a interpretaciones contradictorias en algunos casos [1].

Algunas técnicas físicas, tales como difracción de rayos X o espectroscopia infrarroja demostraron ser más específicos y apropiados para identificar sin ambigüedad la quitina en un material orgánico, solo cuando la quitina se encuentra en cantidad suficiente. Sin embargo todos estos métodos son esencialmente cualitativos y no permiten una estimación cuantitativa .

El método de “extracción alcalina” desarrollado en 1982 es un método cuantitativo, basado en el peso residual remanente después de remover todos los componentes inorgánicos y orgánico no quitináceas de un material biológico dado, usando varios tratamientos los cuales no alteran las propiedades de la quitina.

Un método más específico como el “método enzimático”, desarrollado en 1963 está basado en la alta especificidad de quitináceas purificadas; este método ha sido adaptado para dar resultados cuantitativos, por medición del producto final, N-acetyl-D-glucosamina, después de completar la hidrólisis enzimática de la quitina por quitináceas purificadas [2].

La publicación del libro “Quitina” estimuló el interés en la investigación de los polisacáridos y en derivatizaciones de la quitina como lo es la quitosana, de amplio uso en diversas áreas, lográndose reunir a expertos investigadores en las conferencias sobre quitina-quitosana realizadas en Boston (EEUU) 1977, Sapporo, Japón 1982 y Senigallia, Italia 1985.

La 3° Conferencia internacional sobre quitina - quitosana (1-4 Abril 1985), tuvo como objetivo la elaboración del “Handbook Quitina” lo que se logro en Octubre 1997.

Hoy existen las Sociedades de Quitina y Quitosana en Japón, Estados Unidos de Norteamérica, Asia, Europa y Sociedad Iberoamericana de Quitina y Quitosana a la que pertenecen investigadores de instituciones peruanas como la universidad PUCP, el Hospital del Niño (Banco de

Piel) y otras, reuniéndose periódicamente en eventos como: La Conferencia Internacional sobre Quitina y Quitosana, Simposium Internacional en Enzimiología de la Quitina, Sociedad Europea de Quitina y Quitosana, Simposium Iberoamericano de Quitina y Quitosano y Simposium Latinoamericano de Polímeros (SLAP) ; La sociedad Japonesa de Quitina publica una revista titulada “Investigación sobre Quitina y Quitosana” y ha promovido recientemente la publicación de dos compendios en japonés

III. CARACTERIZACIÓN DE LA QUITOSANA

La quitosana, poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranos], es producto de la desacetilación de la quitina, poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-deoxi-D-glucopiranos] polímero que forma cadenas generalmente lineales y adquieren conformaciones ordenadas en las que los grupos acetamida forman enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares bastante fuertes con los grupos hidroxilo, dando como resultado un material altamente insoluble.

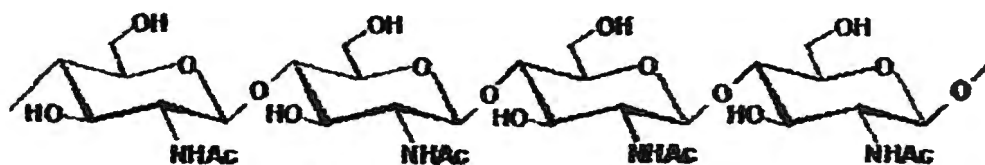


Fig. 1. Estructura de la quitina

Las caparazones de los crustáceos están constituidos por materiales compuestos (composites) naturales de muy buenas propiedades mecánicas, dentro de esta estructura la función que cumple la quitina es fundamental. Se ha descubierto que las microfibras de quitina se puede asociar tanto con proteínas α -hélices como con polipéptidos en la conformación de láminas β . El complejo sistema de quitina-proteína se organiza en arreglos tridimensionales muy ordenados que forman la matriz que posee una gran afinidad por carbonato de calcio.

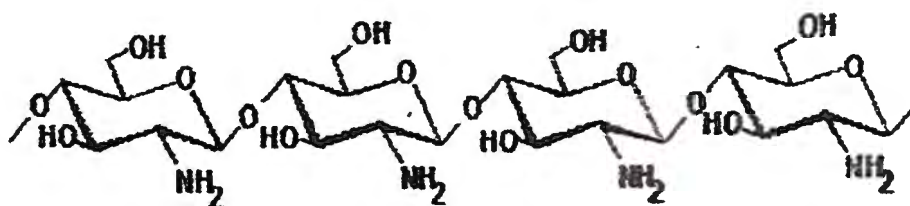


Fig. 2. Estructura de la quitosana

La principal fuente de la quitina son los exoesqueletos de crustáceos, especialmente de los desechos de la industria marina (cangrejos, camarones, langostino, cangrejos de río, langosta). La quitina se obtiene luego de eliminar los componentes grasos y proteínas que acompañan a la materia prima, lo que requiere un tratamiento en medio alcalino; también se debe eliminar los carbonatos que contribuyen a la dureza del esqueleto, para lo que se utiliza un medio ácido [2,3].

El producto obtenido de estos procesos es quitina prácticamente pura, la cual es insoluble en la mayoría de solventes comunes, aunque la literatura ha reportado su disolución en soluciones de LiCl en dimetilacetamida. Sin embargo, si sufre una desacetilación del 50% o más, convirtiéndose en quitosana (algunas referencias mencionan que la quitosana tiene grados de desacetilación a partir de 70%), se disuelve fácilmente en soluciones acuosas de ácidos orgánicos.

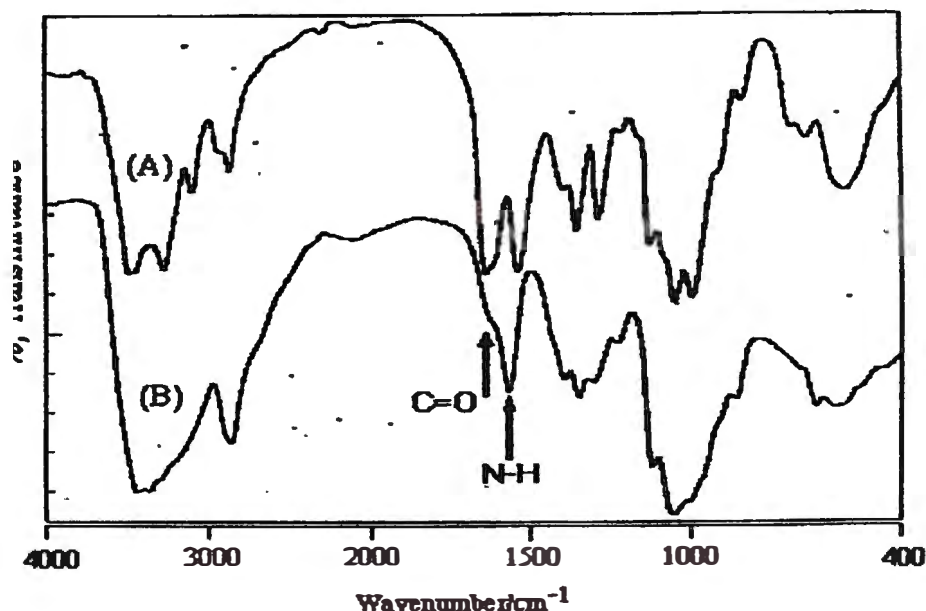


Fig. 3. Espectro IR de la quitina(A) y quitosana(B)

La quitosana es insoluble en agua, álcalis y solventes orgánicos (como alcoholes, dimetilsulfóxido y dimetilformamida). Sin embargo, la quitosana presenta solubilidad en soluciones acuosas de ácidos orgánicos

como acético, fórmico, cítrico, glicólico y láctico. Como el pKa de los grupos amino presentes en el biopolímero está entre 6.0 y 7.0, éstos se protonan en medios ácidos diluidos formando un polielectrólito con cargas positivas, lo que contribuye a la solubilidad del producto. Es justamente la capacidad de formación de cationes la base de muchas de las aplicaciones de este biopolímero, las cargas positivas pueden interactuar con superficies con cargas negativas, como son las proteínas y polisacáridos aniónicos.

La caracterización de la quitosana comprende dos aspectos principales :

- La determinación del peso molecular.
- El grado de desacetilación.

Ambos parámetros son determinantes para las propiedades del producto. El peso molecular se puede determinar por las diversas técnicas que se utilizan para estudios de polímeros, como por ejemplo osmometría, dispersión de luz, centrifugación, cromatografía de permeación de gel, viscometría. Por otro lado, el grado de desacetilación puede ser determinado por titulación, adsorción de pigmentos , espectroscopia UV-Visible, espectroscopia de IR, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) y pirólisis acoplada a cromatografía de gases.

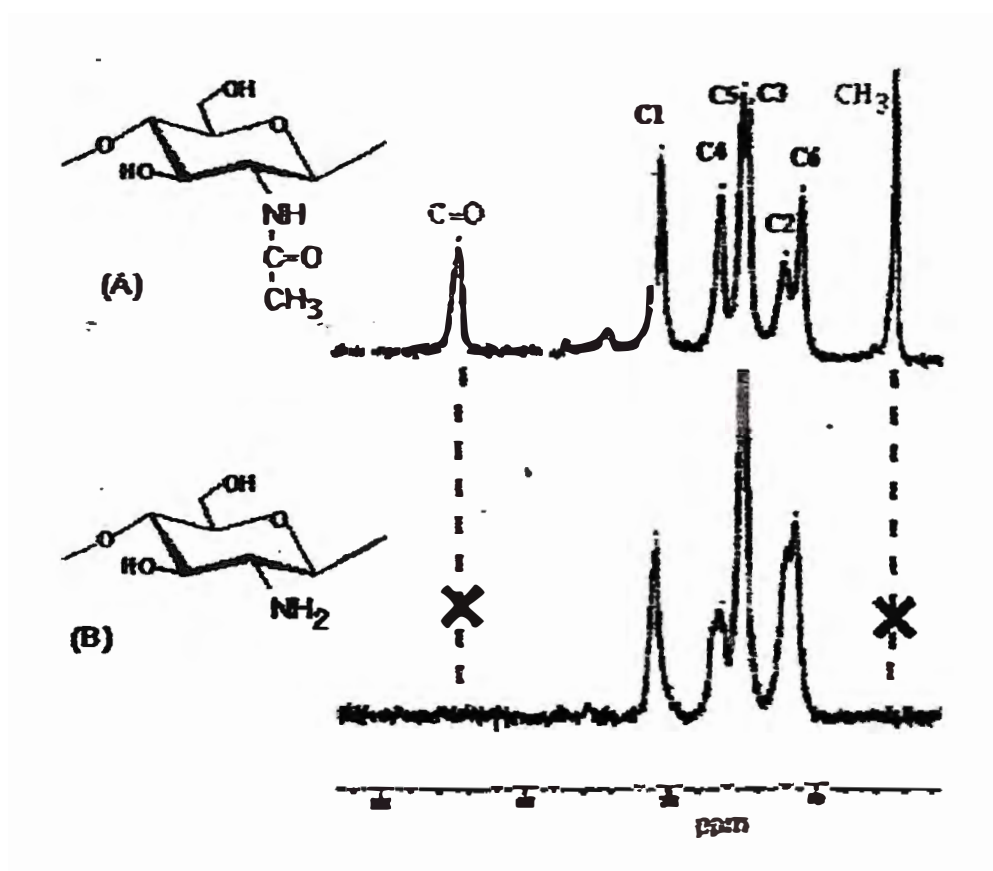


Fig. 4. Espectro RMN¹³C de la quitina(A) y la quitosana (B)

Tanto el peso molecular como el grado de acetilación de la quitosana dependen del proceso de preparación, así como de las condiciones experimentales como la concentración de reactivos, temperatura, tiempo de reacción, presencia de oxígeno y otros factores, considerados importantes en la caracterización de la quitosana [2, 3].

IV. OBTENCION DE LA QUITOSANA

Para la obtención de la quitosana, poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosas], producto de la desacetilación de la quitina, poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glucopiranosas], la literatura reporta una amplia variedad de procedimientos que han sido desarrollados y propuestos en las últimas décadas, muchos de estos forman la base de los procesos químicos para la producción industrial de quitosana a partir de los caparazones de los crustáceos generados como desechos de la industria pesquera.

Las características físico-químicas de la quitina y la quitosana difieren con los métodos de preparación y la especie de crustáceo utilizado, lo cual es útil a considerar para obtener y seleccionar un producto apropiado según el uso particular que se le va a dar.

La obtención de la quitosana de la caparazón de los crustáceos consiste de cuatro pasos básicos:

1. Desproteínización (separación de la proteína)
2. Desmineralización (separación de carbonatos y fosfatos de calcio)
3. Decoloración (remoción de pigmentos)
4. Desacetilación (remoción de los grupos acetilos)

Los dos primeros pasos pueden invertirse en el orden: desmineralización seguido por desproteínización. Sin embargo si la recuperación de la proteína es un objetivo, la extracción después de la desmineralización no es lo más recomendable para maximizar el rendimiento y la calidad de la proteína [3, 4 ,5].

4.1 Materia Prima

La fuente más abundante de la quitosana son los desechos de la industria pesquera, los caparazones de crustáceos como cangrejos, camarones, langostino, cangrejos de río, langosta, calamares, krill y otros; estos desechos conforman grandes volúmenes que contaminan el medio ambiente y cuya eliminación es engorrosa y costosa. Estos desechos se encuentran disponibles en cantidades suficientes para abastecer la industrialización de la quitina-quitosana [5].

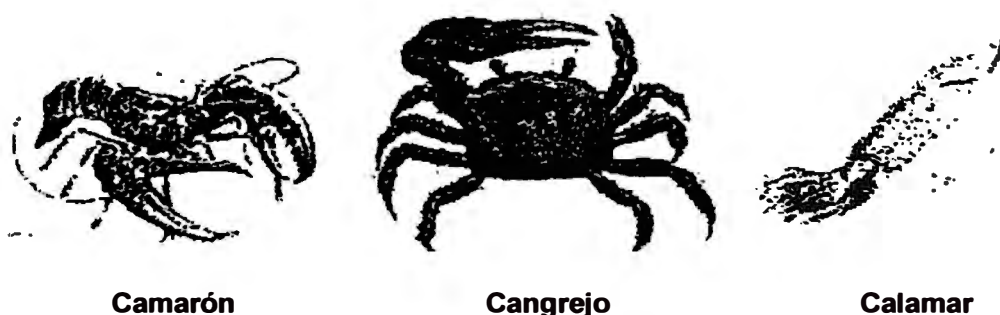


Fig. 5. Materia Prima para la obtención de la quitosana

Los caparazones de los crustáceos están constituidos principalmente de 30-40 % de proteína, 30-50% de carbonato de calcio y de 20-30% de quitina. Estas proporciones varían según la especie y con la estación del año, según se puede observar en la tabla 1, además el método de preparación de la quitina puede variar con la fuente para encontrar diferentes composiciones [4].

4.2 Desproteínización

Según indica la literatura, para esta etapa también se han desarrollado diferentes tratamientos de acuerdo a las condiciones de operación y variación de los parámetros que la definen.

Tabla 1. Composición química de los desechos de crustáceos

FUENTE	Composición Química (%)				
	Humedad	Proteína	Ceniza	Grasas	Quitina
Langosta (<i>Linuparus trigonus</i>)	13,5	17	54,7	-	-
Cangrejo :					
• <i>Callinectes sapidus</i>	-	30 –35	50	2,0	13-15
• <i>Chinonecetes opilio</i>	-	29,19	40,60	1,35	26,65
• <i>Portunus trituberculatus</i>	12,9	10,3	57,9	0,3	17,1
Camarón :					
• <i>Penaeus monodon</i>	9,1	26,8	29,3	0,5	34,9
• <i>Pandalus borealis</i>	-	23,5	33,9	1,4	30,0
• <i>Penaeus sp</i>	4,0	45,0	31,7	0,4	27,2
Langostino	9,24	61,6	26,67	1,40	30,0
Cangrejo de río (<i>Procambarus clarkii</i>)	5.7	28.1	44.0	4.4	12.5
	-	16.9	63.6	0.6	23.5
Krill (<i>Euphasia superba</i>)	-	41	23,0	11,6	24,0
	-	44,6	24,7	1,8	19,9

* Tomado de Muzzarelli et al.(1997)

Los caparazones de los crustáceos son secados, triturados y tratados con hidróxido de sodio diluido que puede variar en el rango 1-10% elevando luego la temperatura entre 65-100°C para disolver la proteína presente. La literatura reporta procesos de extracción de la proteína de las cáscaras del camarón con 3% de NaOH a 100°C; también se trató caparazones de cangrejo de río con 3.5% de NaOH a 65°C. Además señala que una desproteínización óptima también puede ser alcanzada por tratamiento con una solución diluida de hidróxido de potasio. Excepciones a estas condiciones se reportan en otros métodos de desproteínización con 10% de NaOH a temperatura ambiental, con 3.5% de NaOH a 25°C , más

ejemplos de dichas excepciones son los procesos desarrollados a pH 11.5 a una temperatura de 30°C, y con NaOH 5N a 100°C.

El tiempo de desproteínización usualmente en el rango de 0.5 a 6 hr, depende de los métodos de la preparación, aunque también se reportan trabajos en los que intentaron extraer la proteína durante varios días como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones usadas para la desproteínización en diferentes procesos de obtención de quitosana

FUENTE	Desproteínización			
	Concentra álcali	Temp. (°C)	Tiempo (hr)	Relación (w / v)
Langosta (<i>Linuparus trigonus</i>)	1 N NaOH	100	5	1: 5.5
	10% NaOH	ambiente	72	-
	10% NaOH	100	2.5	1:50
	15% NaOH	65	3	1:10
Krill	3.5% NaOH	90-95	2	1:10
	3.5% NaOH	25	2	-
	3.0% KOH	95	2	1:10
	4.0% NaOH	98	2.5	1:25
Camarón	3 % NaOH	100	1	-
	1 % NaOH	65	1	1:10
	1 % NaOH	90	2	1:20
	4 % NaOH	ebullición	1	-
	pH 11.5	30	1	1:30
	1 N NaOH	100	1	1:6
	5 N NaOH	100	1	-
Langostino	5 % NaOH	Reflujo	2	1:15
	5 % NaOH	100	0.5	1:1
	0.5% NaOH	ebullición	0.5	2:3
	15 % NaOH	65	3	1:10
Cangrejo de río (<i>Procambarus clarkii</i>)	3.5% NaOH	65	2	1:10
	15 % NaOH	65	3	1:10
Cangrejo	1 N NaOH	80	6	-
	2 % KOH	90	2	1:20
	1 N NaOH	50	6	-
	5 % NaOH	90	2	-
	1 N NaOH	50	5	-
	5 % NaOH	65	1	1:15

El tratamiento alcalino prolongado bajo condiciones severas causa la despolimerización y desacetilación. En un estudio del tiempo en la extracción de proteínas de la caparazón del cangrejo (2% KOH) y camarón (1% KOH) a 90° C y a una proporción de sólido - solución de 1:20 (w / v), encontraron que es necesario un periodo mínimo de 1 hora para extraer más del 90% de las proteínas; se requirió un periodo de 2 horas para remover toda la proteína presente en las cáscaras, también observaron que un aumento en el peso de la cáscara con relación al volumen de la solución KOH por encima de 1:4 (w / v), una proporción mínima, tenía un efecto mínimo en la eficiencia de la desproteínización.

Además se reportan estudios no satisfactorios donde intentaron remover la proteína por bacterias proteolíticas o la digestión enzimática para la producción de quitina. La remoción completa de la proteína no se puede lograr sin que estos tratamientos modifiquen la estructura de la quitina. En recientes estudios se estableció las condiciones óptimas para la más completa desproteínización de desechos de camarón usando dos enzimas proteolíticas. Los niveles de proteína residual en los desechos después de la desproteínización fueron 1.3 y 2.8% para muestras tratadas con chymotrypsin y papaína, respectivamente. Cuando la producción de quitina es sólo un paso intermedio en la producción de quitosana, el tratamiento enzimático puede reemplazarse rápidamente por el tratamiento alcalino a temperaturas altas. Cuando la recuperación de la proteína es el objetivo, el pH de la solución acuosa se reduce al punto isoeléctrico de la proteína para que esta precipite. La proteína recuperada puede ser usada como un aditivo de calidad superior en la alimentación animal, produciendo así una disminución en el costo industrial global de quitina .

4.3 Desmineralización

Este proceso se lleva a cabo por extracción con ácido clorhídrico diluido a temperatura ambiente para disolver el carbonato de calcio como cloruro de calcio Tabla 3.

La literatura reporta algunas excepciones a este método, en el cual la desmineralización se puede llevar a cabo con 90% de ácido fórmico o 22% de HCl 6N respectivamente, a temperatura del ambiente. Algunos de los métodos involucran tratamientos severos que pueden causar modificaciones, tales como la despolimerización y desacetilación de la quitina original, para evitar esto, se han desarrollado métodos que usan ácidos débiles para minimizar la degradación del biopolímero. Se usó el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) para la descalcificación, a un pH controlado.

La desmineralización normalmente puede lograrse en 2 a 3 hr con la agitación apropiada, sin embargo el tiempo de reacción varía con los métodos de preparación desde 30 minutos hasta más de 2 días como se observa en la Tabla (3). Tiempos prolongados en la desmineralización, incluso hasta 24 hr, resultan en una muy ligera variación en el contenido de cenizas, pero puede causar la degradación del polímero. Para la desmineralización, es también importante que la cantidad de ácido sea estequiométricamente igual, o mayor que, todos los minerales presentes en el caparazón, para asegurar la reacción completa [2,3].

4.4 Decoloración

Para la remoción de los pigmentos naturales de la quitina se usan reactivos que se muestran en la tabla (4), los tratamientos ácidos y alcalinos producen una quitina coloreada.

Tabla 3. Condiciones usadas para la desmineralización en diferentes procesos de obtención de quitosana.

FUENTE	Desmineralización			
	Concentración HCl	Temp. (°C)	Tiempo (hr)	Relación (w/v)
Langosta (<i>Linuparus trigonus</i>)	2N	ambiente	5	1: 9
	2N	frío	48	1:55
	37%	-20	4	-
	90% fórmico	ambiente	18	1:10
	1N	ambiente	2	1:15
Krill	0,6 N	ambiente	2	1:22
	3,5%	20	1,5	1:4-
	22%	ambiente	2	1:10
	2N	15-25	0,5 ambient	1:25
Camarón :	1N	ambiente	0,5	
	0.5N	ambiente	-	1:11
	2,5%	20	1	1:10
	5%	ambiente	-	-
	8%	30	8	1:10
	0.75N	ambiente	0,5	1:12
	1.25N	ambiente	0,5	1:12
	1,75N acético	25	12	1:15
6N	ambiente	1	-	
Langostino	5 %	ambiente	2	1:15-20
	5 %	ambiente	1	1:2
	1,25 N	ambiente	1	-
	1N	ambiente	2	1:15
Cangrejo de río	1N	ambiente	0.5	1:15
	1N	ambiente	2	1:15
Cangrejo	1 N	ambiente	12 x 2*	-
	2.5%	20	1	1:10
	1N	20	3	-
	5%	ambiente	24	-
	0.1N	ambiente	-	exceso
	1N	ambiente	0.5	1:15

Tomado de Muzzarelli et al.(1997)

Estudios reportan la obtención de una quitina de langosta de color crema por lavado con etanol y éter, así como la preparación de quitina de cangrejo de río de color blanco por extracción con acetona, siguiendo con un blanqueado con solución de hipoclorito de sodio al 0.315%.

Tabla 4. Condiciones usadas para la decoloración en diferentes procesos de obtención de quitosana.

FUENTE	Decoloración			
	Reactivo	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Relación (w/v)
Langosta (<i>Linuparus trigonus</i>)	etanol + éter	ambiente	lavado	-
	NaOCl	frío	-	-
	etanol + acetona	ambiente	lavado	-
	acetona+ NaOCl	ambiente	15	1:10
Krill	cloroformo	-	-	-
	etilacetato	30	30	1:4
	acetona	-	-	-
Camarón	acetona	-	-	-
	1% K ₂ MnO ₄	ambiente	60	-
Langostino	acetona	reflujo	45	1:15-1:20
	0,5% H ₂ O ₂	ambiente	-	-
	NaOCl	frío	30	-
	acetona+NaOCl	ambiente	15	1:10
Cangrejo de río	acetona+0.315%	ambiente	5	1:10
	acetona+NaOCl	ambiente	15	1:10
Cangrejo	acetona	reflujo	-	-
	cetona	-	-	-
	3% H ₂ O ₂	-	-	-
	H ₂ O ₂ acida	frío	360	1:20
	3% H ₂ O ₂	60	120	-
	0,32% NaOCl	ambiente	3	1:10

Tomado de Muzzarelli et al.(1997)

4.5 Desacetilación

La conversión de quitina en quitosana generalmente se logra por el tratamiento con sodio concentrado o solución de hidróxido de potasio

40-50% normalmente a 100°C o temperaturas superiores para remover algunos o todos los grupos acetil del polímero Tabla 5. Los grupos N-acetil no pueden ser removidos por los reactivos ácidos sin la hidrólisis del polisacárido; además, los métodos alcalinos pueden ser empleados para la N-desacetilación; durante la desacetilación, la condición necesaria para alcanzar el objetivo, es un tiempo razonable, para obtener suficiente quitina desacetilada como producto, es decir quitosana soluble en ácido acético diluido y además no degradada significativamente.

Tabla 5. Condiciones de desacetilación en la producción de quitosana

FUENTE	Desacetilación				
	atmós	Concent. del álcali	Temp. (°C)	Tiemp (hr)	Relac (w/w,v)
Langosta (<i>Linuparus trigonus</i>)	Aire / Nitróge	55% KOH	100-140	0,5-15	1:100
Cangrejo :	Nitróge Nitróge	47% NaOH 40% NaOH	60, 100 reflujo	1-4 10	- -
Camarón :	Nitróge Aire/N Aire Vacío Vacío Aire	50% NaOH 50% NaOH 50% NaOH 50% NaOH 50% NaOH 50% NaOH	100 145-150 60 100 100 95	0,5-5 1/12 2 0.5 0.75 3	- 1:10 1:4 1:15 1:15 -
Langostino	Aire Aire Aire	50% NaOH 60% KOH 50% NaOH	30 100 100	24-144 1 2	1:14 1:65 -
Krill (<i>Euphasia superba</i>)	Aire Aire	50% NaOH 39% KOH	80-96 reflujo	1/3 20	- 1:17

* Tomado de Muzzarelli et al.(1997)

4.6 Factores que afectan la producción de la quitosana :

1) La Temperatura de desacetilación

El efecto de temperatura en el porcentaje de desacetilación es determinante, estudios demostraron que a altas temperaturas el porcentaje de desacetilación aumenta pero reduce el tamaño de la molécula, describiendo una relación sustancialmente lineal entre la temperatura (a lo largo del abcisa como $1/T$) y el porcentaje de desacetilación (logarítmica a lo largo de la ordenada).

2) Tiempo de desacetilación y concentración del álcali

Los efectos del tiempo de desacetilación y la concentración del álcali, se observaron en estudios reportados en el cual la desacetilación procedía rápidamente hasta aproximadamente 68% durante la primera hora de tratamiento alcalino en solución de NaOH al 50% a 100°C, luego la reacción progresa lentamente hasta alcanzar el 78% aproximadamente en 5 hr., así el tratamiento alcalino más allá de 2 horas no logra una desacetilación significativa, que justifique una degradación de la cadena molecular que se da en tiempos prolongados; a menores concentraciones de NaOH las proporciones de disminución en la viscosidad y el peso molecular son reducidas. Sin embargo, si el tiempo de reacción aumenta la viscosidad disminuye. Bajo diferentes condiciones de desacetilación, cuando la concentración alcalina disminuye el tiempo requerido para la obtención de quitosana aumenta; la concentración alcalina creciente hasta la saturación tuvo un pequeño efecto sobre la desacetilación y viscosidad, dando un producto menos viscoso, el tiempo prolongado aumentó el porcentaje de desacetilación y la reducción del tamaño molecular.

3) Efecto de las condiciones aplicadas en el tratamiento de aislamiento de la quitina

El tamaño de moléculas de quitosana es el parámetro más afectado por el tratamiento de desmineralización de la materia prima inicial para obtener la quitina cruda, produciendo la despolimerización parcial o total. La literatura reporta diferentes estudios los cuales coinciden en señalar que además del tamaño de molécula otro parámetro afectado es la viscosidad, señalando uno ellos el uso de HCl de pH no menor de 3 para obtener quitosana de más alta viscosidad. La viscosidad de la quitosana disminuye con el incremento del periodo de desmineralización. Por otro lado la etapa de desproteización con NaOH al 3% y la eliminación de la etapa de desmineralización en la preparación de la quitina disminuye la viscosidad de la muestra de quitosana final. La viscosidad de la quitosana no desmineralizada es más bajo que el de la quitosana desmineralizada

La viscosidad y el peso molecular de los productos de la quitosana son afectados por el tratamiento alcalino (NaOH al 3%) o enzimático en la desproteización de la materia prima, produciéndose los valores más bajos de viscosidad y peso molecular en la desproteización por hidrólisis enzimático. Estos resultados indican que la viscosidad y el peso molecular más alto se obtiene cuando se usa el tratamiento alcalino para la desproteización en lugar del tratamiento enzimático, una posible explicación para esto puede ser la degradación de la estructura de la quitina por las carbohidráceas concentradas en el Rhozyme-62; sin embargo, estos resultados cuestionaron asunciones previas sobre que la digestión enzimático de las proteínas causan menos efectos degradantes en la quitina original que el tratamiento alcalino en las proteínas durante la preparación de la quitosana.

El proceso de blanqueado reduce considerablemente la viscosidad del producto final de la quitosana, por eso no es recomendable blanquear el material en ninguna etapa.

4) Atmósfera

La atmósfera durante el proceso de desacetilación es muy importante el acceso libre de oxígeno a la quitina durante la desacetilación tiene un efecto degradante significativo en el producto de la quitosana. Estudios posteriores demostraron que las quitosanas obtenidas por desacetilación en una atmósfera de nitrógeno rendían las más altas distribuciones de viscosidad y peso molecular que la desacetilación realizada en atmósfera de aire. Los efectos degradantes del aire se torna más pronunciado con el aumento del tiempo de desacetilación.

5) Proporción de quitina respecto de las solución alcalina

La relación proporcional de quitina sólida respecto de la solución alcalina durante el proceso de desacetilación juega un rol significativo determinante en la calidad de quitosana, para lo cual durante la desacetilación, se necesita una agitación constante para obtener una reacción homogénea . Esto requiere un alto grado de fluidez en la mezcla de la reacción, es decir, proporciones altas de sólidos de quitina en relación con la solución alcalina aproximadamente de 1 a 10.

Los reportes de estudios realizados respecto de las proporciones de quitina / solución alcalina que se muestran en la (Tabla 5) son en el rango de 1:10 a 1: 100, con excepción de la proporción de 1:4 donde se reportó un calentamiento seco previo.

6) *Tamaño de partícula*

El efecto del tamaño de partícula del material crudo inicial en calidad final de los productos de la quitosana se demostró en estudios al respecto donde la partícula más pequeña (1 mm) dio productos de quitosana con viscosidad y peso molecular más altos que aquellos cuyo tamaño de partícula variaba (2 o 6.4 mm), aún cuando los resultados indicaron que las composiciones de nitrógeno y ceniza fueron similares. El porcentaje de desacetilación está principalmente determinado por la magnitud de crecimiento de las partículas de la quitina, de esta manera una partícula de tamaño más grande requiere un tiempo mayor de crecimiento, resultando en una proporción de desacetilación más lenta.

4.7 Técnicas alternativas para la desacetilación

Reporta la literatura de años recientes técnicas alternativas como la aplicación de la tecnología termo-mecánico-químico para la desacetilación de la quitina como un método alternativo de producción de quitosana. Este proceso consiste en un reactor unitario operando en cascada (por 90 segundos a 230°C) bajo las condiciones de reducción alcalina con NaOH al 10% (w/v). Una repentina descompresión de la suspensión acuosa alcalina previa a la mercerización de la quitina (en 50% NaOH por 24 hr a 4°C) producía la desacetilación casi completa de la quitina.

Una técnica desarrollada fue la de impregnación alcalina, requiriendo considerablemente menos álcali y una más baja temperatura para la desacetilación, donde la quitina fue impregnada con cuatro veces su peso de NaOH al 50% a través del mezclado y calentamiento a 60°C por 2 hr para dar soluciones muy viscosas en ácido acético al 1%.

Otra técnica simple y barata para la desacetilación de la quitina se desarrolló tratando la quitina con el hidróxido de sodio concentrado a la

temperatura ambiente (30°C) sin calentamiento en una atmósfera inerte o por la adición de otros aditivos para el control de la reacción. Además se conoce que la quitina puede ser desacetilada a quitosana soluble en ácido, por el tratamiento con NaOH acuoso concentrado en la presencia de agua mezclada con solventes orgánicos como: 2-propanol, 2-metilo-2-propanol o acetona, el uso de tales solvente hace posible una reducción de por lo menos 85% de solución de NaOH concentrada requerida. Sin embargo, la magnitud de desacetilación y la viscosidad del producto es menor que aquellos obtenidos usando solo NaOH acuoso, bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura. Esto dificulta para prepara una quitosana con un grado de desacetilación mayor que 90% sin la degradación de la cadena polimérica. Los intentos por preparar la quitosana con más de 90% de desacetilación han resultado en un producto degradado.

Sin embargo se reportó un método para la preparación de quitosana con un grado de desacetilacion a 100%, sin la degradación seria de la cadena molecular, esta desacetilación eficaz se logró rápidamente por lavados intermitentes del producto intermedio en agua dos o más veces durante el tratamiento del alcali para menos de 5 hr en 47% de NaOH a 110°C. Así como la desacetilacion de 1 hr en dos fases separadas de media hora lavando y secando son como efectivas, en términos de grado de desacetilación, similar a uno solo de 15-hr de desacetilacion continua. Además, el producto se pone más viscoso. El tiempo de exposición alcalina menor evita la degradación de las cadenas moleculares del producto final de quitosana.

Un nuevo método para la preparación de quitosana totalmente desacetilada sin una disminución. excesiva en el peso molecular, fue lograda con el uso de tiofenol durante 2 o 3 veces sucesivamente durante el tratamiento alcalino por 1 hr a 100 °C.

4.8 Rendimiento de la quitina y quitosana

El rendimiento de la quitina varía, dependiendo de los materia prima y especies usadas. Se tiene información por ejemplo, del rendimiento de quitina obtenida del cangrejo del río según sea de la cáscara o de la comida entera serán 28,6% y 17,6%, respectivamente, los rendimientos promedios de quitina comercial obtenida del langostino fueron aproximadamente 4,6% del deshecho de la cáscara, 7,4% de deshecho concentrado y 20% de deshecho seco, de la cáscara de la langosta el rendimiento de quitina fue de 17%. Recientemente se examinó el rendimiento de quitina desde las fuentes naturales con resultados como sigue: La langosta cubana (14,2%), langostino de San Lúcar (23,2%), langosta de Noruega (23,6%), el cangrjo de río español (145%), y el cangrejo del río americano (14,1%), todos estas evaluaciones respecto de una base seca.

El rendimiento de quitosana se considera del 70% al 90% desde quitina de Krill , 60% desde quitina de Cangrejo y 80% de quitina de langostino. En comparación de los rendimientos de la quitosana desde quitina de Krill y cangrejo se reportó que la quitina tratada con agentes blanqueadores rinden menos quitosana que desde la quitina no tratada .

V. USO DE LA QUITOSANA EN EL TRATAMIENTO DE AGUA INDUSTRIAL RESIDUAL

La literatura reporta [1-6] el uso de la quitosana en el control ambiental, actuando como matriz adsorbente de iones metálicos y otros contaminantes orgánicos presentes en efluentes industriales acuosos, debido a la gran capacidad adsorbente y quelatante de este polímero, por la presencia de los grupos amino en su estructura que le da alta afinidad por los iones metálicos y otras moléculas, el mecanismo de extracción depende del grado de protonación de la quitosana. Algunos ejemplos típicos de la aplicación de la quitosana en este tipo de problemas ambientales se muestran a continuación

5.1 ADSORCION DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB's) [7]

La contaminación extendida en los cuerpos de agua por los bifenilos policlorados (PCB's) no se ha investigado lo suficiente, es sorprendente la capacidad de la quitosana para eliminar estos xenobióticos de las aguas naturales. Sin embargo, los métodos normales para depuración de agua usada en las plantas de ablandamiento de agua permanecen principalmente ineficaces para remover estos PCB's

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de la quitosana hacia los PCB's y especialmente de aquellos compuestos más clorados los cuales son los más frecuentemente detectados en los ecosistemas acuáticos. La quitosana para este estudio se preparó de los caparzones del camarón (*Crangon crangon*), se ha usado en los experimentos de laboratorio agua de baja y alta contaminación de PCB's para la filtración. El impacto de semejante tratamiento en los cuerpos de agua se evaluó siguiendo la acumulación de PCB's en los especímenes

jóvenes del sensitivo teleost (*Barbus barbus*) mantenidos en aguas contaminadas de PCB's filtradas o no a través de la quitosana.

Las capacidades de adsorción de PCB's

Las capacidades de adsorción de la quitosana y otros agentes adsorbentes (C_{18} , carbón activado, arena y quitina) se evaluó usando el procedimiento siguiente:

Se filtró 100 ml de agua destilada conteniendo 0.5 ppb PCB (Aroclor 1260) a través de una columna empacada con el material de prueba (100 a 200 mg). Los PCB's remanentes en el agua después de la filtración fue extraída y analizada por GLC como se describió previamente(19).

Según la Tabla 6, la capacidad de adsorción de la quitosana fue más eficiente que aquéllas otras sustancias orgánicas probadas. De hecho, más del 84% presente de PCB's en el agua fue adsorbida por 100 mg de quitosana.

Tabla 6 : Eficiencia de varios materiales para remover PCB's desde 100 ml de agua destilada conteniendo 0.5 ppb de PCB's

adsorbing material	mean percentage of adsorption \pm S.D.	Concentration of PCB on adsorbent \pm S.D. (ng/g)
chitosan (100 mg)	83.3 \pm 7.5	416 \pm 35
chitin (100 mg)	66.1 \pm 33	330 \pm 153
activated charcoal (200 mg)	66.6 \pm 1.2	166.4 \pm 3
sand (200 mg)	59.2 \pm 3.6	148 \pm 9
C_{18} (150 mg)	97 \pm 4.1	323 \pm 14

La quitina cuya estructura es casi semejante a la quitosana, también presentó propiedades de adsorción relativamente buenas para tratar los PCB's pero de una baja reproducibilidad. Además, la eficiencia de la quitina no fue significativamente diferente a la del carbón activado y la arena ($P < 0.01$).

La concentración de PCB's en el quitosana fue la más alta medida entre todos los otros materiales adsorbentes. C_{18} podría ser usado como un adsorbente eficiente de PCB's, pero los costos altos en su manufactura lo hacen inconveniente para la aplicación a escala industrial. El procedimiento de filtración es conveniente para proteger "limpia" el agua natural de la contaminación por PCB's en los efluentes industriales. Sin embargo su eficiencia podría ser muy pobre para eliminar PCB's de agua ya contaminadas por estos tóxicos. Con esa perspectiva, se filtró 50 litros de agua contaminada con (0.5 ppb) de PCB's en un sistema de lazo cerrado que usó un filtro de quitosana (75 g) con un filtro de carbón activado (1.5 kg), la circulación de agua se logró con una bomba a una velocidad de 180 l/h.

La remoción completa de PCB's del agua fue rápidamente obtenida, después de menos de 120 horas (curva B en Fig. 6). Con un filtro del carbón activado, sin quitosana, las concentraciones disminuyeron sólo a 0.2 ppb después del mismo tiempo (curva A). El carbón activado trabajaría como un adsorbente de una fracción de PCB's presentes en el agua pero principalmente como un filtro para las partículas en suspensión capaces de saturar las áreas de adsorción de la quitosana.

La purificación muy eficiente de aguas contaminadas con PCB's usando un filtro de quitosana podría encontrar aplicaciones favorables para la preservación del ambiente. La quitosana mostró ser mucho más eficiente que el carbón activado y la quitina para un costo casi idéntico. Sus capacidades de adsorción poderosas hacia la mayoría de los tóxicos persistentes encontrado en el medio ambiente acuático hacen de la

quitosana uno de los polímeros más convenientes a ser usado para la eliminación de tóxicos non-biodegradables.

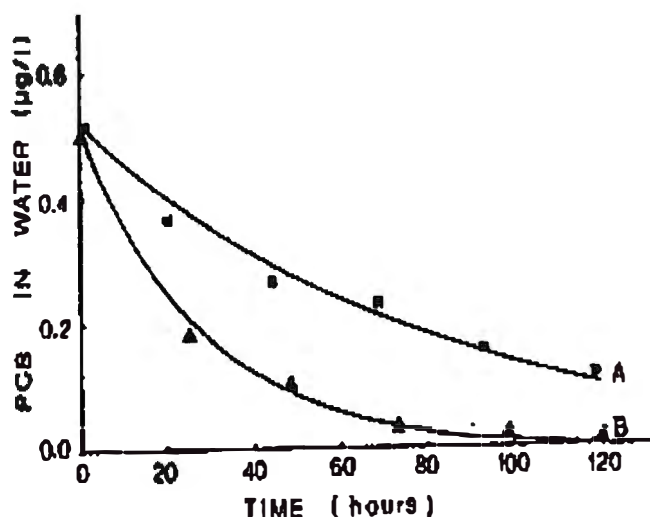


Fig. 6 : Evolución de las concentraciones de PCB en agua que contiene 0.5 ppb Aroclor 1260 durante la filtración en sistema cerrado a través curva A : carbón activado (1.5 kg) y Curva B : carbón activado activado (1.5 kg) + quitosana (75 g).

5.2 ADSORCION DE TINTAS Y COLORANTES [9]

Los efluentes industriales de las fabricas de teñido, cuando descargan en cualquier cuerpo de agua, en seguida se muestra evidente debido al alto valor tintorial de muchos tintes usados en una variedad de fibras naturales y sintéticas. La remoción del color de los tinte en los efluentes industriales acuosos por adsorción se ha estudiado extensamente en años recientes. Una amplia variedad de adsorbentes han sido empleados para tales fines. En el presente estudio, la quitosana ha sido usada en la remoción del color de los tintes directos y ácidos. Sin embargo ha habido una divulgación limitada de las características de adsorción de tintes en quitosana.

La capacidad de adsorción de la quitosana con respecto a dos tintes (C.I. Reactivo Rojo 73 y C.I. Directo Rojo 31), dos de los tipos más populares de tintes actualmente empleado en la industria del textil para el teñido de algodón y fibras del polyamida, se evaluó con el fin de ser empleado en la remoción de dichos tintes en los efluentes industriales acuosos.

Parte experimental

Todos los experimentos para evaluar la influencia de los parámetros del proceso en la captación del tinte se llevó a cabo usando un vaso cilíndrico, de 110.8mm de diámetro. Cuatro baffles fueron fijados, uniformemente espaciados alrededor de la circunferencia. Para la agitación se usó un agitador de paletas llanas manejadas por un motor fraccionario 1/20 h.p(Remi). En todos los experimentos el agitador se mantuvo a 800 rpm. Los demás parámetros estudiados y sus rangos fueron: la concentración inicial del tinte, 80 -500 ppm,; el pH inicial de la solución del tinte, 2 -12; la temperatura, 30 - 70°C; el tamaño de la partícula, 150 -1000 micras.

En la preparación para cada corrida, se colocaron 1.314 litros de solución del tinte respectivo a 250 ppm en el vaso y se agregó 4 g de quitosana. Se retiraron las muestras en intervalos variantes de tiempo y la concentración del tinte se determinó usando el espectrofotómetro ECIL. Las mediciones de Transmitancia fueron hechas a λ_{\max} correspondiente a cada tinte (537 nm para C.I. Rojo Reactivo73 y 526 nm para C.I. Directo Rojo 31).

Resultados

De acuerdo a estudios previos de procesos similares, sobre el efecto de difusión intrapartícula sobre la proporción del tinte removido generalmente es expresada en términos de la raíz cuadrada del tiempo. La adsorción fraccionaria generalmente se traza contra $t^{0.5}$. El proceso

de difusión generalmente se describe por la Ley de Fick con varias asunciones restrictivas ejercidas sobre las ecuaciones de difusión. A menudo, la constante de difusividad y el tamaño de la partícula adsorbente es asumida a lo largo del proceso de adsorción. Desde el tamaño de la partícula del adsorbente durante cualquier corrida los restos constantes de tinte adsorbido es linealmente dependiente de la raíz cuadrada del tiempo. Por consiguiente un parámetro de la proporción, K, ha sido definido como la pendiente del gráfico: Cantidad de tinte adsorbido por gramo de adsorbente, contra $t^{0.5}$. Esta dado por:

$$X / M = [C_o - C_t] / C_o \times V / M$$

donde X / M es la cantidad de tinte adsorbido sobre gramos de adsorbente. V es el volumen de solución, M es la masa de adsorbente agregada. C_o y C_t son las concentraciones inicial e instantánea respectivamente. Así :

$$K = [X / M] / T^{0.5}$$

K tiene dimensiones de $\text{mg/g/min}^{0.5}$. Aunque ésta no es una dimensión normal de proporción, los valores relativos de K para condiciones similares deben ser significativas como los parámetros de la proporción.

Efecto de la concentración inicial del tinte

Considerando que, en el caso del tinte C.I .rojo directo 31 (Fig. 7), se observa que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio aumenta considerablemente (más de 15 horas para $C_o = 500$ ppm) cuando la concentración inicial del tinte aumenta, tal tendencia no es evidente en la adsorción de C.I. Reactivo Rojo 73. Una tendencia similar ha sido observado para la adsorción de azul de metileno y Safranina tinte que se encuentran en la piel de la cebolla y ajo blanco.

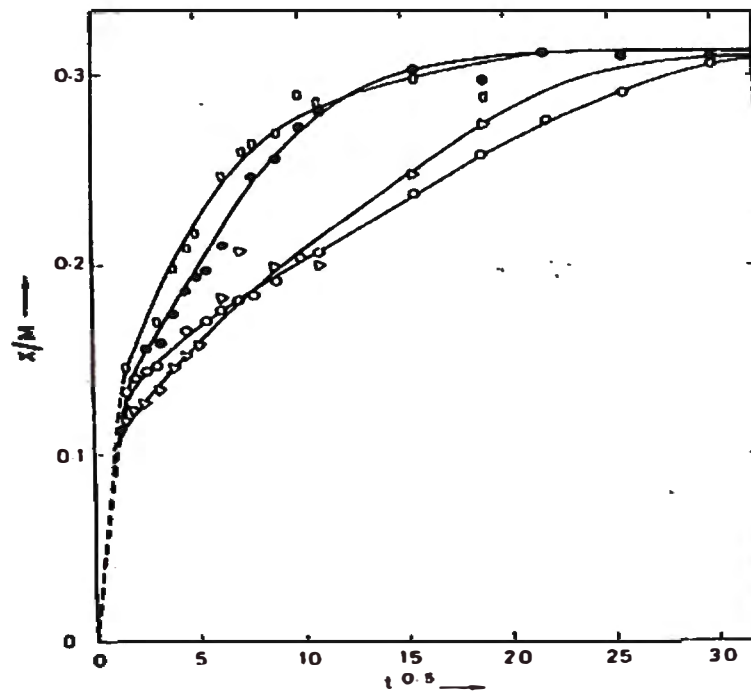


Fig.7 : Curva de adsorción sobre quitosana del tinte C.I. Rojo directo 31

La tendencia muestra que para el tinte rojo directo, los valores de K son casi constantes para un amplio rango de la concentración inicial del tinte, mientras que aquellos del tinte rojo reactivo hacen pensar en una proporcionalidad.

Las correlaciones obtenidas para los dos tintes fueron como siguen:

$$\text{Tinte rojo directo (C.I.31)} \quad k = 0.014 C_0^{0.88}$$

$$\text{Tinte rojo reactivo (C.I.73)} \quad k = 0.074 C_0^{0.14}$$

Considerando la linealidad de los intervalos y el impulso constante de los valores obtenidos, esto parece que mientras la difusión intrapartícula es la paso principal de la etapa de control en la mayor parte del proceso, experimentando una resistencia de capa límite. Entonces el ataque temprano del proceso de difusión en caso del tinte rojo directo es el indicativo probablemente de una fuerte afinidad entre adsorbente y sorbato.

Esto podría explicar la pendiente en la región inicial de las parcelas lo cual es debido al área de adsorción seguido por un impedimento difusional en las etapas más tarde. La pendiente creciente en proximidad al equilibrio, con el incremento de la concentración inicial del tinte es debido a un aumento en la fuerza de impulso, forzando al tinte de la solución sobre y hacia la partícula del adsorbente. tabla 7.

Tabla 7 : Los parámetros de proporción para ambos sistemas de adsorción (constantes de transferencia de masa)

Temperature, ° C	K, mg/g/min ^{0.5}	
	C.I. Direct Red 31	C.I. Reactive Red 73
30	0.059	0.021
40	0.063	0.029
50	0.064	0.038
60	0.079	--
70	0.091	0.045

$$K = K_0 \cdot 2.303 \cdot e^{-E/RT} \quad \text{or} \quad \log K = \frac{E}{RT} + \log (2.303 K_0)$$

5.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Cu (II) EN QUITOSANA [11]

La adsorción puede usarse como un método de recuperación de metales, haciendo uso de la quitosana debido a su gran contenido de nitrógeno (7.2%) en la gran cantidad de grupos aminos presentes en su estructura que lo hace un excelente adsorbente de metales.

Se determinó las isotermas de equilibrio para el tamaño de la partícula y variación de la temperatura de solución y se determinó la capacidad de saturación. Se usaron los adsorbentes de lote para medir el efecto de remoción de cobre, considerando la variación de la masa, tamaño de partícula y el efecto de concentración de cobre inicial. Usando el

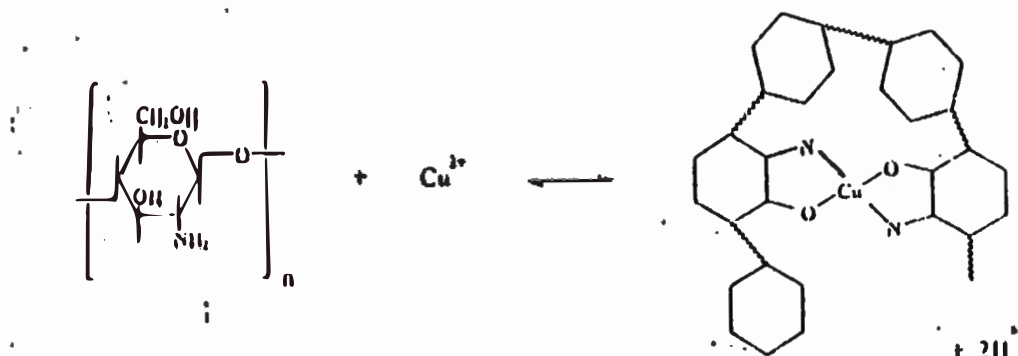


Fig.8 : Formación de quelatos de quitosana con iones Cu(II).

modelo de una sola resistencia fueron determinados el coeficiente de transferencia de película externa (βL) y el coeficiente de transferencia de masa interna (K). La quitosana usada en este estudio se obtuvo de la cáscara del langostino.

Parte experimental

Preparación de la quitosana

La quitina fue preparada de la cáscara del langostino, esta fue desacetilada por calentamiento en la solución de NaOH 1:1 (el w/w) para dos, en periodos de 30 minutos a 110°C en atmósfera de nitrógeno. La quitosana se trituró entonces a partículas de tamaño requeridos.

Estudios de equilibrio

Las isotermas de equilibrio fueron determinadas por contacto de una masa constante de quitosana de un rango de tamaño de partículas conocida con una serie de diferentes concentraciones de soluciones de cobre. La quitosana y las soluciones 0.05 dm³ de Cu(II) fueron agitados por siete días a temperatura del ambiente.

Estudios del contacto

La influencia de las variables previamente mencionados que fueron estudiadas en el equipo de adsorción por lotes. Para obtener buenas mezclas las dimensiones del equipo se diseñaron de acuerdo a las

especificaciones estándares. Se usó un recipiente cilíndrico de vidrio de 2 dm³, con volumen líquido de 1.7 dm³. El mezclador que usó fue provisto de un impeller de 6 hojas llanas de vidrio teniendo un diámetro de 0.075 m. Y altura de hoja de 0.01m fue usado un motor de velocidad variable tipo heidolph 5011 para manejar el impeller usando un eje de vidrio de diámetro 0.013 m. se espaciaron 8 baffles perspex uniformemente alrededor de la circunferencia del recipiente a intervalos de 45° y 0.013 m de ancho.

Resultados y discusión

Isotermas de adsorción

Las isotermas fueron realizadas trazando la cantidad de cobre adsorbido por masa dada de quitosana contra la concentración final de Cobre remanente en la solución en el equilibrio (Fig. 8). La meseta en cada isoterma corresponde a la capa de saturación por los iones Cu(II) en la

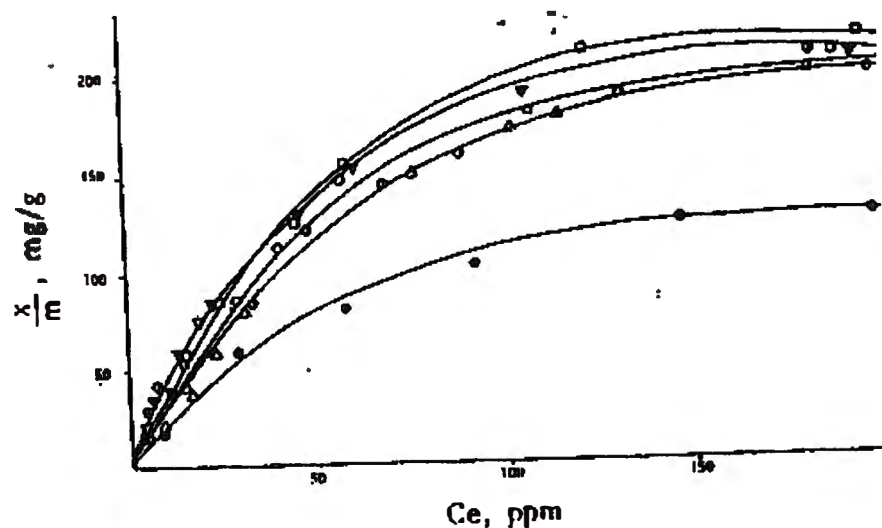


Fig.8a : Isoterma de adsorción de iones Cu (II) sobre diferentes tamaños de partícula de quitosana y diferentes temperaturas de la solución.

quitosana. Las ecuaciones de Langmuir [37] y Freundlich [38] fueron usadas para describir cada isoterma y las constantes respectivas b , Q y p , n fueron calculadas (tabla 8). La ecuación de Langmuir es la que mejor describe las isotermas dentro del rango de concentraciones evaluadas. La ecuación de Freundlich, sin embargo, puede sólo ser usado para describir las isotermas a bajas concentraciones.

Tabla 8 : Constantes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de iones Cu (II) en quitosana

IONS OF CHITOSAN.

Particle Size, μm	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Langmuir Constants		Freundlich Constants	
		Q , mg/g	b , $\text{mg}^{-1} \text{dM}^{-1}$	p , mg/g	n , g/l
805	25	245.0	0.024	4.57	1.22
605	25	252.0	0.022	5.24	1.14
427	25	228.0	0.023	4.57	1.19
282	25	240.0	0.023	5.25	1.11
805	40	230.0	0.024	4.78	1.14
805	60	128.0	0.036	5.0	1.5

Los resultados indican solo una pequeña variación en la capacidad del adsorción por unidad de masa de quitosana clasificada según tamaño de partícula, pero con un decrecimiento con la temperatura creciente. La influencia de la forma de la isoterma puede ser usado para predecir lo favorable de un sistema de adsorción usando la constante "b" de la ecuación de Langmuir. Todas las isotermas indican un proceso de adsorción favorable.

5.4 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE Y VANADIO CON QUITOSANA [13]

La quitina y sus derivados son particularmente eficaces en la quelación del metal con los iones y así puede jugar un papel significativo en el control de trazas de elementos cíclicos en el ambiente.

Los resultados de un estudio de la formación de complejos por la interacción de la quitosana con las soluciones acuosas de cobre (II) (sulfato, cloruro, acetato o nitrato) y oxovanadio (IV) (sulfato) han sido evaluados empleando las técnicas de espectroscopia de adsorción electrónica y E.s.r. para caracterizar las muestras sólidas obtenidas a diferentes valores del pH.

Como puede verse en los espectros E.s.r. mostrados en Fig. 9, por lo menos dos tipos de complejos (I y II) de cobre (II) están presentes en las muestras obtenidas a pH debajo de 6. Uno de ellos (I), se caracterizó por $g'' = 2.267$ y $A'' = 175 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, es la especie mayor en la muestra obtenida por el intercambio desde una solución de acetato de cobre(II) a pH 5.0. La coordinación en este complejo debe involucrar el átomo de nitrógeno de un grupo amino y probablemente, tres átomos de oxígeno de los grupos hidroxil y moléculas de agua. El complejo II, $g'' = 2.251$ y $A'' = 184 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, predomina encima del rango de pH 6 -7 y probablemente involucra un cromóforo del tipo CuN_2O_2 .

Los cambios de los valores observados de g'' y A'' a valores más altos del pH prueban la formación de especies complejas dónde la fuerte interacción metal-ligando tiene lugar. El complejo III, $g'' = 2.222$ y $A'' = 202 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, es la mayor especie en el rango de pH 7.5 - 9. A valores de pH más altos las señales de esta especie solapan con las resonancias más débiles debido a por lo menos otra especie (IV). Basado en el cambio de campo bajo de las absorciones paralelas, puede suponerse que las especies complejas IV deben involucrar las interacciones axiales

más fuerte metal-iones o enlaces de coordinación más débiles en el plano que en III.

Los espectros electrónicos del Cu(II) los complejos despliegan una banda ancha de máxima absorción alrededor de 675 nm, con un pico evidente a aproximadamente 760 nm, para las muestras obtenidas a pH debajo de 6. Con el pH creciente, la máxima absorción cambia a valores de energía más altos y el pico ya no es observado. Los espectros de las muestras obtenidas a $\text{pH} > 9$ despliegan un máximo de absorción alrededor de 635 nm y un pico a aproximadamente 500 nm.

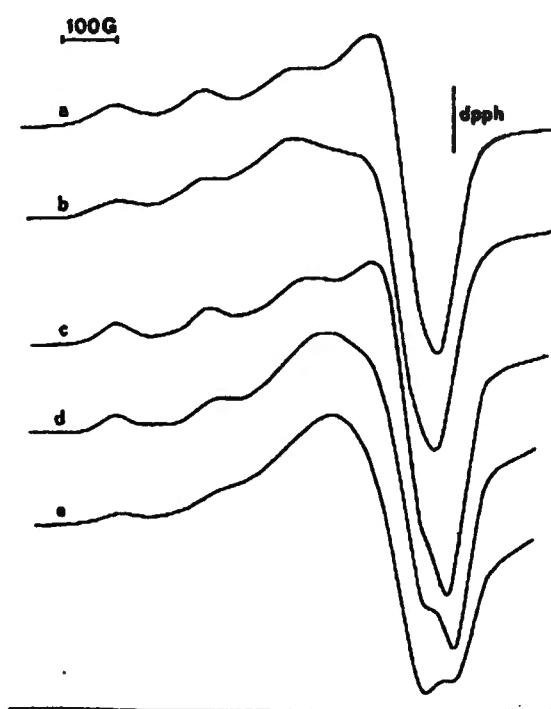


Fig.9 : Espectro ESR X-Band de Cu(II)-quitosana de solución acetato de cobre(II) a pH 5.0(a) y de sulfato de Cu(II) a 4.6(b), 6.6(c), 7.7(d) y 11.5(e).

En general, según los datos del estudio el cual comprueba que en el sistema de Cu(II) - quitosana los grupos NH_3^+ se disocian con el $\text{pK}_a = 6.9$, mientras los deprotonación de los grupos hidroxil ocurren encima

del rango de pH 7 - 9, y por analogía con la tendencia observada por el sistema de Cu(II)-D-glucosamina, puede sugerirse que: i) La especie CuNO_3 formada a pH 5-6 cambia a un complejo CuN_2O_2 (II), involucrando dos grupos amino y dos grupos hidroxil no disociados (o dos moléculas de agua), cuanto más libres están los grupos amino son hechos disponibles; el ii) Los quelatos de CuN_2O_2 III pueden provenir de la coordinación de grupos hidroxilos desprotonados; iii) especies complejas como IV pueden ser formados por el hidrólisis de III o pueden involucrar iones coordinados para unidades conteniendo los grupos amino acetilados y actuando así como donadores. Estos resultados están de acuerdo sustancial con un estudio anterior realizado por Muzzarelli et al. sobre la quelación de iones cúpricos por las membranas de quitosana .

El comportamiento del sistema del oxovanadium(IV) - quitosana es similar a lo observado para las muestras de cobre (II). De hecho, las especies con sólo un átomo de nitrógeno en la coordinación de metal ($g'' = 1.935$, $g_{\perp} = 1.973$, $A'' = 197.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 72.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) es observado en los espectros e.s.r. de las muestras obtenidas a pH 5 - 6 (Fig. 10). Las especies que involucran dos átomos de nitrógeno y probablemente, dos grupos hidroxil no disociados son revelados por los espectros de las muestras a pH 6-7 ($g'' = 1.939$, $g_{\perp} = 1.974$, $A'' = 191.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 68.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Un complejo análogo a III podría sugerirse por resonancias que se presentan a pH aproximadamente 7 ($g'' = 1.95$, $g_{\perp} = 1.97$, $A'' = 180.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 69.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). A valores de pH más alto las resonancias anchas, indicativo de interacción magnética entre los iones vecinos son detectados. Las especies diluidas las cuales despliegan una característica hiperfina resuelta ($g'' = 1.94$, $g_{\perp} = 1.97$, $A'' = 190.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 69.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) pueden ser complejos análogos a IV.

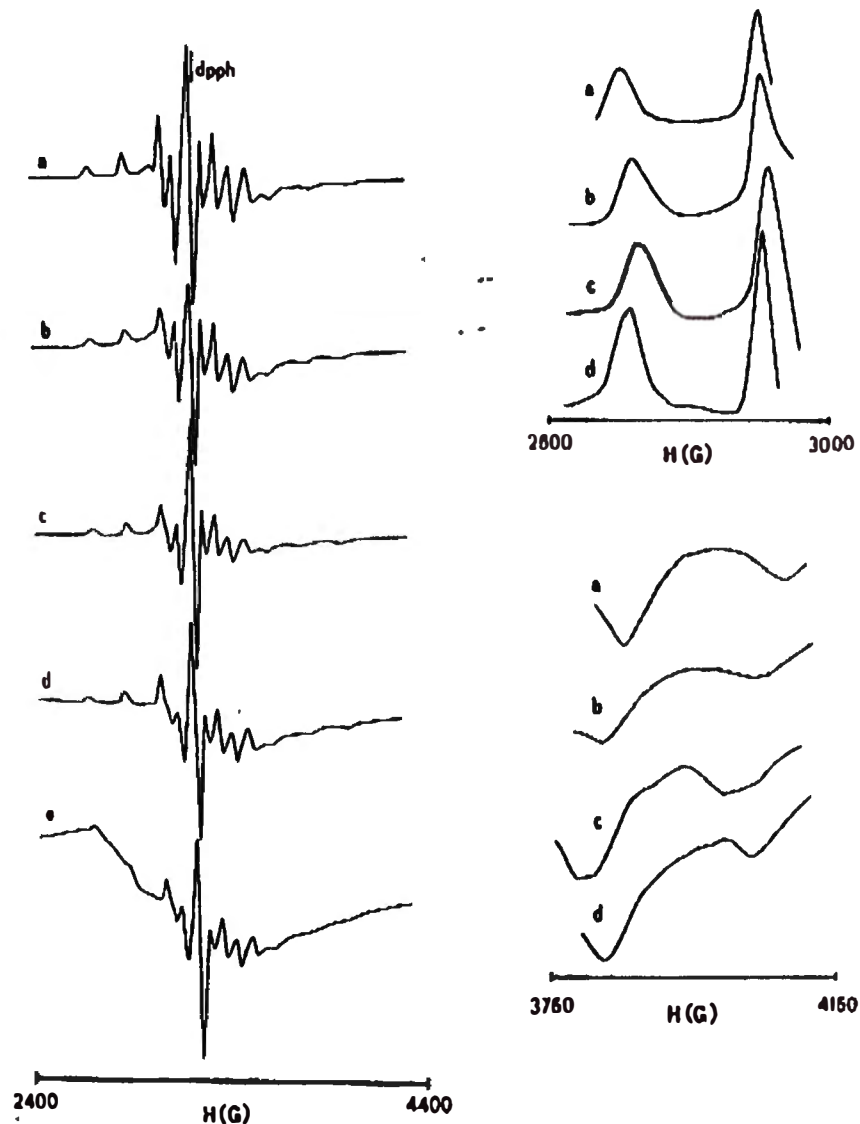


Fig.10 : Espectro ESR X-Band de VO (IV) - quitosana muestras obtenidas a pH 5.3(a), 6.4(b), 7.0(c), 9.0(d) y 10.0(e).

5.5 RECUPERACIÓN DE PROTEINAS EN EL PROCESAMIENTO DE CAMARON [15]

Del total de camarón capturado en Noruega, *Pandalus borealis*, (aproximadamente 60,000 toneladas), más de 95%, se pela en las máquinas. Mientras el rendimiento teórico de carne de camarón es 35%, el rendimiento práctico es sólo 25%, la carne del camarón se pierde en

parte debido a la ruptura mecánica del material crudo en las máquinas, pero también simplemente durante el proceso de lavado. Se usan aproximadamente 50 toneladas de agua para procesar 1 tonelada de material crudo.

En el presente estudio: se probó la quitosana como un agente coagulante en el tratamiento de las aguas residuales en el procesamiento del camarón, determinando cómo el pH y la proporción inicial de quitosana respecto de la proteína afectan la precipitación de material orgánico y se recuperó dicho material orgánico perdido durante el procesamiento del camarón.

Las propiedades de la quitosana como un agente coagulante se ha discutido en la literatura por varios autores. Detallada información acerca del efecto del pH en la desestabilización de coloides cargados es esencial para las aplicaciones prácticas de la quitosana para este propósito. Otro parámetro es la proporción de moléculas de quitosana cargadas positivamente para cargar coloides negativamente. Una proporción muy alta inhibirá la desestabilización Recordando que la proporción de carga depende de la relación de ambos pH y el número molecular, la optimización de la coagulación tiene que ser hecha con respecto al pH y la proporción de quitosana / proteína. Debe notarse que el pH para la quitosana es 6.3, mientras que la mayoría de las proteínas soluble en agua tiene su pH debajo de 5.0. La teoría y el principio de desestabilización de la partícula se describe totalmente.

Parte experimental

Las concentraciones de la proteína en el agua residual variaron de 0.1 a 6.0 g/l en diferentes etapas a lo largo de la línea de procesamiento del camarón. La concentración más alta se encontró en la línea de cocción a vapor, y la línea de agua de deshecho, las muestras para los experimentos se retiró a esta etapa. Las concentraciones de proteína variaron de 1 a 6 g / l. Las pruebas de la coagulación fueron llevadas a

cabo en ambos líneas para estas concentraciones y para muestras diluidas. Las pruebas también se llevaron a cabo en muestras ultra y diafiltradas (Ultrafilter, Romicon PM10, molecular corte-fuera de 10.000 D) para ver cómo minerales y orgánicos de pesos moleculares menores de 10.000 D afectaron la coagulación.

Las soluciones de quitosana (1.0 g/l) fueron hechas disolviendo Flonac N en 5% ácido acético. Un aparato Frasco-prueba (6 x 1 l) fue empleado para los experimentos de coagulación. El pH en ambas soluciones de agua residual y quitosana fue ajustada previamente a 100 rpm durante 20 minutos. La floculación procedió a 20 rpm durante 20 minutos. Después de establecerse por 1 h, las aguas residuales tratadas con quitosana fue decantado y centrifugado a 20,000 g para 10 min. Las concentraciones de la proteína fueron determinados colorimétricamente por el método de Folin-Ciocalteu.

Resultados y Discusión

Los resultados siguientes (Fig. 1) explican cómo el pH y la proporción de quitosana / proteína afectan el porcentaje de la proteína removida. Por adición de 6% de quitosana (como el porcentaje en peso de proteína en la solución antes de la coagulación) a pH 5.5 -6.0, la remoción de la proteína fue aproximadamente 65%. Un contenido más bajo de quitosana conduce a reducir la remoción de la proteína a este pH. El pH causó que la remoción de la proteína sea solo de 25-30%. El desestabilización y coagulación de estas proteínas se produjeron por operar en una región de pH dónde algunas proteínas (25 -30% del total) tiene su pH. Una observación interesante fue que, al aumentar la proporción de quitosana / proteína a 25%, el resultado fue, de hecho, una disminución de la proteína removida.

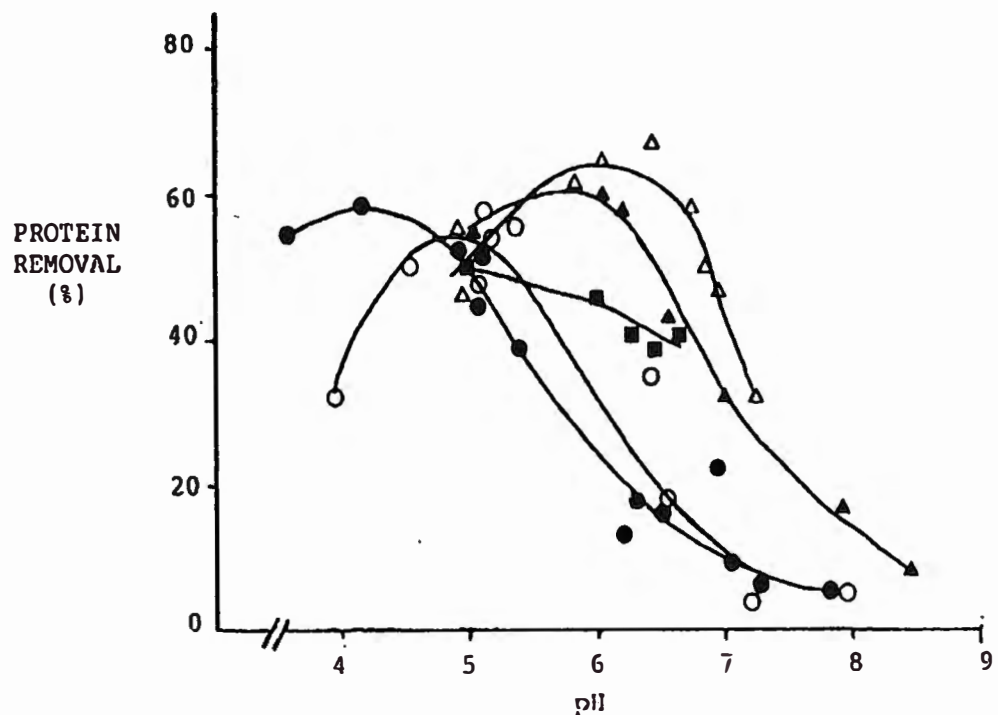


Fig.11 : Remoción de proteínas desde el agua residual del procesamiento del camarón

A los valores más bajo de pH, la adición de quitosana tenía un efecto negativo como agente coagulante; 60% de la proteína fue removida a pH 4.5 sin agregar la quitosana. Aumentando la proporción quitosana / proteína se originaba que las proteínas fueran menos desestabilizadas, debido a un exceso de cargas positivas de las moléculas de quitosana.

La observación opuesta fue encontrada en el más alto rango de pH (6.5 - 8.0). Aquí, la remoción de la proteína aumentaba cuando la proporción de quitosana / proteína era incrementada. La molécula de quitosana no tenía carga neta, pero los grupos aminos eran libres para formar los puentes químicos con los sitios reactivos en los coloides. Cuando el pH fue aumentado, una porción más grande de las proteínas asumió una carga neta negativo, y más quitosana fue necesaria para formar puentes. Sweep-floc (debido a la precipitación de chitosan) es un mecanismo alternativo para la remoción de proteína en este rango del pH.

Estos muestra de los datos que uno puede remover cerca del. 65% de la proteína presente en las aguas residuales del procesamiento del camarón. La remoción de la turbidez (a 660 nm) fue encontrado para ser 85%. La remoción más alta de proteínas puede lograrse alterando el pH y la proporción quitosana / proteína, como esta dado en la Fig. 11. Ninguna diferencia en la remoción de la proteína fue observado para las muestras ultrafiltradas, significando que las sales contenidas no tienen ningún efecto significativo en la desestabilización de las proteínas en estos experimentos.

El tiempo de establecimiento, el volumen de lodos y la fuerza mecánica de los flocos fueron dependientes del pH y la proporción quitosana/proteína. Además la investigaciones tienen que ser llevadas a cabo para obtener flocos bien separados.

5.6 EVALUACIÓN DE QUITINA Y QUITOSANA COMO ADSORBENTES DE FENOLES Y CLOROFENOLES [17]

Dentro de la variedad de bioactividades y funcionalidades de la quitina y la quitosana, atrae mucho la atención que mientras la quitina es insoluble en muchos solventes , la quitosana es rápidamente soluble en soluciones ácidas y fácilmente disponible para propósitos industriales. Muchas aplicaciones son debido a los grupos aminos secundarios de la quitosana los cuáles se muestran a lo largo de sus propiedades policationicas, quelatantes y filmogénicas con alta solubilidad en ácido acético diluido.

Para determinaciones cromatográficas de bajas concentraciones de contaminantes orgánicos ambientales especialmente en matrices complejas, la preconcentración de muestras es necesaria. Considerable atención merece la Extracción en fase sólida (SPE) como una alternativa a lo laborioso y de largo tiempo consumido en la Extracción líquido-líquido (LLE).

Se estudio la aplicabilidad de la quitina y quitosana como un material adsorbente en la extracción en fase sólida de contaminantes orgánicos ambientales como el clorofenol que fue evaluado usando un equipo de cromatografía líquida de alta performance con un detector de diodos en serie (DAD).

Volúmenes en el “punto de ruptura”

La mediciones para la curva de “ruptura” fueron llevadas a cabo solo para la quitina por que en fase acuosa se produce un hinchamiento de la quitosana. Las curvas de “ruptura” para los fenoles escogidos se muestran en la fig.12.

Si el volumen de ruptura es tomado como un volumen al cual la señal alcanza el 5% de la señal total, los volúmenes de ruptura obtenidos para fenol, 2- clorofenol, 2,4,6,- triclorofenol, pentaclorofenol fueron medidos como 2.6, 2.8, 3.9 y 11.3 ml respectivamente .

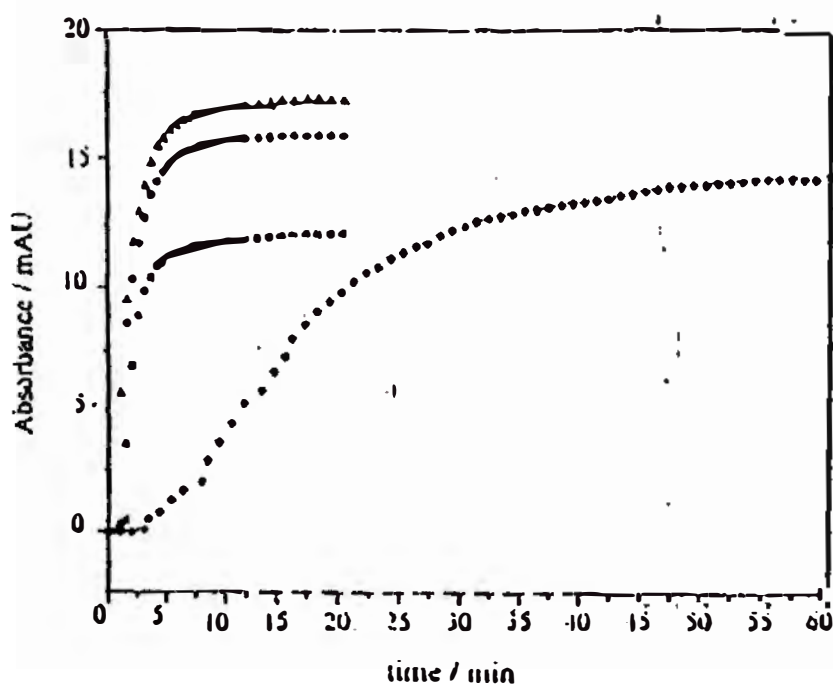


Fig.12: Curvas de “ruptura” de Ph(♥), 2-CP(▲), 2,4,6,-TCP(■), y PCP(♦) registradas en columna empacada con quitosana 20x2 mm i.d.

El volumen de ruptura fue hallado por ser dependiente del número de sustituyentes en la molécula de fenol. Como el número de sustituyentes fue incrementándose, el volumen de ruptura también se incrementó. Esto pudo predecir que la principal interacción en la adsorción entre los clorofenoles y la quitina era atribuido al enlace de hidrógeno entre átomos de cloro, oxígeno en moléculas de fenol y los átomos de hidrógeno en la quitina mostrando mayor afinidad conforme el número de sustituyentes de átomos de cloro se incrementaba.

5.7 REMOCIÓN DE CIANURO LIBRE y COMPLEJOS CIANURADOS DESDE SOLUCIONES INDUSTRIALES [19]

La remoción de oxianiones y complejos ciano metálicos desde RILES de la industria minera, utilizando Quitosana de bajo peso molecular se encuentra ampliamente en la literatura. Se trabajó la extracción de CN^- y sus complejos de Fe(II), Cu(I) y Zn desde soluciones residuales de procesos Merrill-Crowe aplicados a la lixiviación de menas auríferas. Para tal efecto se trataron soluciones de CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ preparadas a concentraciones de 531 *mg/L* de CN^- , 60 *mg/L* de Fe(II) y 280 *mg/L* de Zn (semejantes a las de las soluciones industriales residuales), en agitación batch con Quitosana. El polímero utilizado, comercial, Fluka (GP), $M_r = 150.000$, fue cuaternizado con H_2SO_4 a $\text{pH}=3$. Los ensayos batch se realizaron con agitación magnética, relación de fases 0.5 g de polímero/100 mL de solución a pH entre 4 y 11 y tiempos de contacto entre 30 y 180 min. El rendimiento de extracción se evaluó de igual forma que en trabajos anteriores.

Entre 0.5 y 1 h es posible extraer hasta el 60% del CN^- total a $\text{pH}=8$. La extracción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ tiene un rendimiento similar, pero en medio más ácido ($\text{pH}=6$). A valores de pH superiores a 8, la extracción de todas las especies disminuye.

Adicionalmente se trató una solución industrial en una columna empacada con una mezcla de 1.6 g de escamas de Quitosana de #12-16 mallas Tyler y 2.8 g de granallas de Polietileno de 3.7 mm de diámetro. Se empacó un lecho de sólidos de 15 cm de altura y 1 cm de diámetro. La concentración de la solución (pH= 11) se indica en la tabla 12. Después de ajustar el pH a 7 con H₂SO₄ y filtrar el precipitado blanco formado, se hicieron circular 190 mL a través de la columna a una tasa de 1.6 mL/min .

Tabla 12: Concentración de CN⁻ y metales complejados en la solución industrial residual

Concentración (mg/L)				
Solución	CN ⁻	Zn	Fe(II)	Cu(I)
pH =11 ¹	520	286	45.8	90
pH =7	57	186	<0.1	76.4

¹ También Au y Ag, a niveles <0.25 mg/L

Las concentraciones Co de la solución de ingreso a la columna (pH=7) se indica en la tabla 12 y en la figura 13 se muestra la evolución de sus concentraciones Ct de Cu y Zn a la salida de la misma. La columna retuvo entre el 25 y 30% del Cu y Zn complejados circulantes. Para aumentar la retención, se realizan ensayos a menor flujo, circulando a contracorriente a través de columnas conectadas en serie.

5.8 EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS CON QUITOSANO. MECANISMOS DE SORCIÓN E INFLUENCIA DE LA ESPECIACIÓN [20]

El quitosano es un aminopolisacárido que se caracteriza por su alta afinidad por los iones metálicos debido a la gran cantidad de grupos

amino presentes en su estructura. El mecanismo de extracción depende del grado de protonación del quitosano, así como de las especies predominantes de los iones metálicos en solución.

A valores de pH mayores al pKa de la quitosana (aprox. 6.5, para el polímero utilizado), predomina la forma neutra del grupo amino (RNH_2), mientras que a valores de pH inferiores a este valor predominan los grupos amino protonados (RNH_3^+). Los cationes metálicos son adsorbidos en medios cercanos a la neutralidad, por medio de un mecanismo de complejación a través de los grupos RNH_2 , mientras que los aniones metálicos son extraídos en medios ácidos, por interacciones iónicas con los grupos RNH_3^+ .

Los principales mecanismos de adsorción implicados en la extracción de iones metálicos, permite una mejor comprensión *del* proceso y la selección de las condiciones experimentales más favorables para la extracción de un ión metálico en particular. A continuación se describen algunos de los sistemas.

La adsorción de Cu^{2+} y Cd^{2+} es un ejemplo de la extracción de cationes metálicos, mediante la complejación a través de *los* grupos amino del quitosano, la cual se favorece en medios neutros. En medios ácidos el grupo amino se protona y pierde su capacidad de complejación, por lo que en estos medios la capacidad de sorción disminuye significativamente. Las interacciones de los aniones metálicos con los grupos amino, también ha sido demostrada mediante estudios con quitosano reticulado con glutaraldehído, los cuales muestran que la reacción de reticulación consume los grupos amino y el polímero pierde sus propiedades de complejación..

La adsorción de vanadio(V) y molibdeno(VI) ilustra la alta capacidad del quitosano para la adsorción de oxoaniones metálicos. Estos metales son extraídos eficientemente en medios ácidos por interacciones iónicas. Se ha observado que la quitosana presenta mayor afinidad por las

especies metálicas poliméricas de carga elevada. En el caso del vanadio, la adsorción de las especies decavanadato es más favorable que otras especies aniónicas de vanadio. De manera similar, en el caso del molibdeno, el quitosano presenta mayor afinidad por las especies heptamolibdato que por las demás especies aniónicas de molibdeno.

Además de los oxoaniones, otras especies aniónicas complejas también han sido extraídas eficientemente con quitosana. Por ejemplo, los complejos cloruro de metales nobles (Pd, Pt) y complejos de cobre con ácidos carboxílicos (ácido cítrico y tartárico). En estos casos, las mejores condiciones de adsorción corresponden a las zonas de predominio de los respectivos complejos aniónicos en solución. La presencia de aniones competidores limita la eficiencia de adsorción; pero ha sido demostrado que mediante la modificación química del polímero es posible obtener tioureaderivados de quitosana, con los cuales se refuerzan las interacciones de los complejos de platino; aumentando la capacidad de adsorción y disminuyendo la influencia de los aniones competidores del medio.

El conjunto de resultados presentados en este trabajo ilustra los principales mecanismos de adsorción de iones metálicos con quitosana y muestra que es posible definir las condiciones experimentales apropiadas para la extracción de un ión metálico en particular, considerando las especies predominantes en el sistema.

5.9 REMOCIÓN DE TRAZAS NIQUEL DESDE UNA SOLUCIÓN [21]

La quitosana que se produce por desacetilación de la quitina, polímero natural es un adsorbente muy eficaz del ión de níquel, más que otros materiales naturales de intercambio iónico probados en el presente estudio. Un efluente industrial acuoso que contenía aproximadamente 7ppm Ni^{2+} y 10,000 ppm Na^+ fue reducido a menos de 0.1 ppm Ni^{2+}

luego de entrar en contacto en una columna empacada de quitosana. La capacidad adsorbente de la quitosana bajo estas condiciones era un poco más que 1 meq/g. Los sustratos pueden regenerarse por el contacto con una solución buffer de NH_4Cl a pH 10. El alto contenido de sodio por volumen no perjudicó en el proceso de adsorción de Ni^{2+} por la quitosana, pero produjo una interferencia en el espectrofotómetro que se usó para el análisis por absorción atómica dando lecturas falsas, no reconocidas de Ni^{2+} de 0.8 ppm a 232 nm cuando el níquel se lee a valores mayores.

5.10 ADSORCIÓN DE IONES Cr (VI) POR QUITOSANA [22]

Los efluentes acuosos industriales y mineros son importantes fuentes de contaminación de metales pesados. El uso de cromato y dicromato en el enchapado de metales y como agente de control de la corrosión en aguas refrigerantes es muy extenso. Es bien conocido que el Cr (VI) es tóxico para los sistemas de vida y debe ser removido de las aguas residuales antes de que estas puedan ser descargadas. Generalmente el tratamiento de remoción de Cr(VI) involucraba una reducción química de catálisis ácida a Cr(III), luego era precipitado como hidróxido a condiciones alcalinas usando soda cáustica. De la literatura está claro que la Quitosana puede ser usada para remover numerosas trazas de metales: Cu(II), Pb(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Pt(IV), Ir(III), V(V), V(VI) desde las aguas residuales.

El presente estudio enfoca la remoción de este metal pesado por el uso de quitosana, la cual ha sido usada en una variedad de formas, lo cual incluye lechos de quitosana, membranas y hojuelas.

Parte Experimental

La adsorción del Cr (VI) fue llevado a cabo en procesos batch a temperatura del ambiente. Las soluciones se prepararon en agua

desionizada usando $K_2Cr_2O_7$. Se adiciona un gramo de quitosana a la mezcla de reacción de 300ml de solución del metal .

Para el estudio de la isoterma de adsorción la concentración inicial del metal fue una variación desde 10 hasta 1000ppm de metal. La concentración fue estudiada como una función del tiempo, el tiempo total para cada experimento fue de 2h.40min, las muestras fueron analizadas por espectrometría absorción atómica(AA).

Los efectos de la velocidad de agitación (200, 400 y 600 r/min) y la influencia del pH (variando entre 2 a 11) fueron estudiados para determinar el efecto de estos parámetros en la remoción de los iones de la solución.

Las isotermas de equilibrio fueron determinadas usando quitosana de enlace cruzado. El enlace cruzado mejora la estabilidad de la quitosana a un bajo pH. La quitosana fue cruzada usando epicloroidrin 100ml de 0.001mol/ml, más NaOH 0.0067mol/ml, sobre 3g de quitosana de alto peso molecular, lo cual luego de 3hr a 50°C de agitación , es filtrada, lavada con agua desionizada y secada.

Las pruebas de adsorción fueron llevadas a cabo con la quitosana cruzada con la concentración del metal en el rango de 10 a 100 ppm.

Resultados y conclusiones

En la cinética de adsorción es muy importante los parámetros fisico-químicos para evaluar las cualidades básicas de un buen adsorbente. La remoción de Cr(VI) por quitosana como una función del tiempo a pH 5, a concentraciones iniciales diferentes se muestran en la Fig.13. Los resultados indican que las concentraciones de Cr(VI) se incrementan antes que se alcance el equilibrio, esto nos indica que la quitosana adsorbe mejor el Cr(VI) a concentraciones altas que a bajas. El color del adsorbente cambia desde un blanco pálido a un pardo amarillento después de adsorber el Cr(VI).

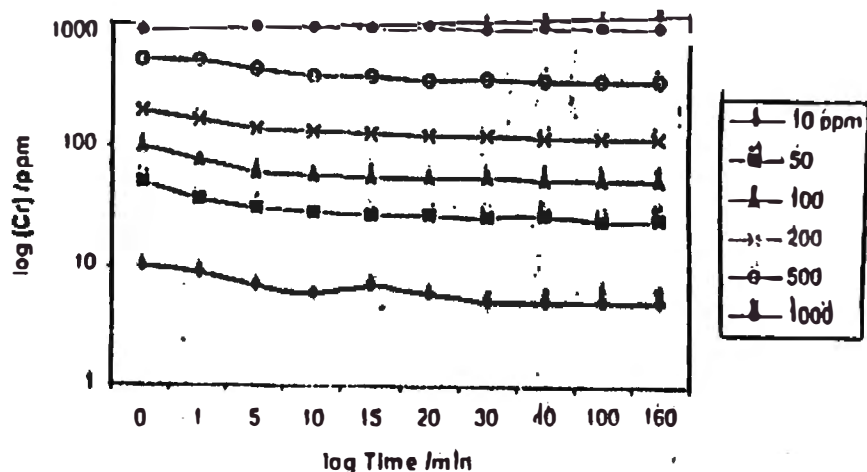


Fig.13: Curvas de la cinética de adsorción de Cr(VI) en quitosana a diferentes concentraciones iniciales.

A una concentración inicial de Cr(VI) de 1000, 500, 200, 100, 50, y 10 ppm el cromo removido fue de 200, 150, 78, 45, 24 y 5 ppm respectivamente.

En un sistema de dos componentes (adsorbente y solución) una gráfica de la concentración del soluto en la fase sólida C_{ads} puede ser planteada como una función de la concentración del soluto en la fase líquida C_{eq} en el equilibrio. Los datos obtenidos para la curva son a temperatura del ambiente, la curva es una isoterma 8 (Fig 14).

En un sistema sólido-líquido resulta una adsorción positiva en la remoción del soluto desde el volumen de la solución y la concentración en la superficie del sólido, hasta el soluto remanente en la solución es un equilibrio dinámico con el soluto en la superficie sólida. En el equilibrio hay una distribución definida del soluto entre el líquido y la fase sólida, el cual es expresado en una o más isotermas. La fig 14 nos muestra las isotermas de la adsorción de los iones cromo por quitosana cruzada y no cruzada.

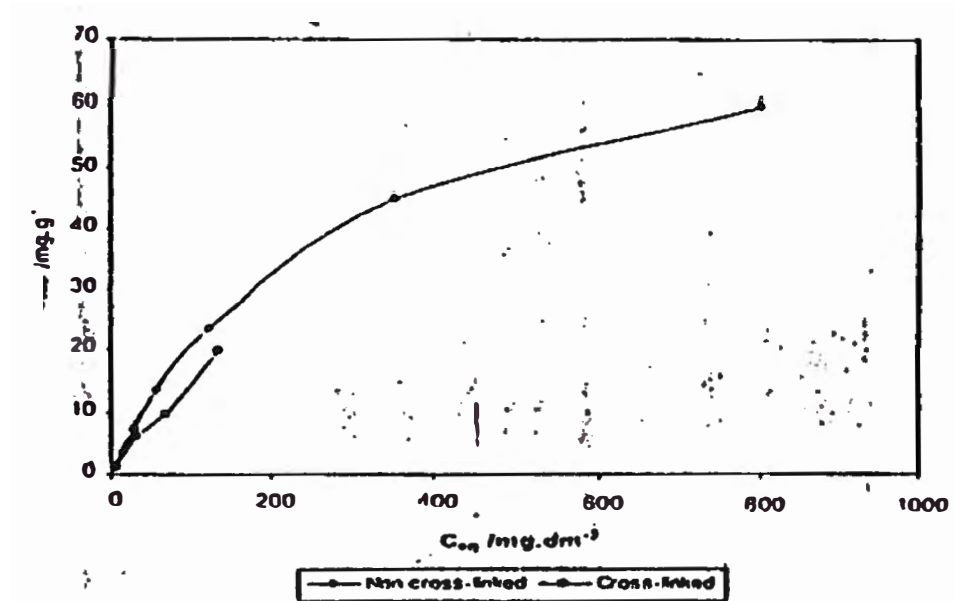


Fig.14: Isoterma de adsorción de Cr(VI) en quitosana cruzada y no cruzada..

5.11 QUITOSANA CALCAREA, OBTENCIÓN Y USO EN CONTROL AMBIENTAL [24]

Los procesos involucrados en la obtención de la quitosana se definen como : 1) desproteínización, 2) desmineralización y 3) desacetilación, realizados generalmente en ese mismo orden . Usando como materia prima los exoesqueletos de *Litopenaneus Californiensis* (langostino blanco), y ejecutando el proceso 1) se obtuvo la quitina calcárea; al ejecutar los procesos 1)+ 2) se logró la quitina y los procesos 1) +3) la quitosana calcárea . La desproteínización y la desacetilación frecuentemente se reportan a temperaturas alrededor de 50°C la primera, y 120°C la última.

En esta investigación se planteó la optimización de los procesos de obtención de quitina calcárea, quitina y quitosana calcárea evaluando la eficiencia de los productos respecto a su poder de adsorción.

Los ensayos de adsorción se hicieron sobre soluciones de Cd^{++} en el rango de 2 a 50 ppm.

Resultados:

Se han definido los parámetros óptimos para los procesos de obtención de quitina calcárea, quitosana calcárea y quitina. Los productos obtenidos se caracterizaron en base de cenizas, humedad, material calcáreo, apariencia física y análisis IR, éste último para reconocer el grado de desacetilación .

Se realizaron pruebas de adsorción de cadmio sobre los productos mencionados evaluando su capacidad de adsorción en base a mediciones de Cd^{++} inicial y remanente, medidos por adsorción atómica.

La quitina calcárea demostró ser el producto con mayor capacidad de adsorción. Se evaluaron económicamente los diferentes procesos.

VI. ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

En el presente informe se reportan estudios desarrollados sobre la obtención, caracterización y uso en el tratamiento de aguas residuales industriales de la quitosana, para un análisis de dicha información se puede considerar dos aspectos: la estructura química y el uso de dicho material.

1. La quitosana es un aminopolisacárido que presenta en su estructura química grupos amino que le otorgan reactividad con iones metálicos presentes en una solución, el mecanismo de extracción dependerá del grado de protonación de la quitosana y de los iones metálicos en dicha solución. Generalizando este mecanismo se puede afirmar que a valores de pH mayores al pKa de la quitosana (aprox. 6,5), predomina la forma neutra del grupo amino RNH_2 , mientras que a valores de pH inferiores al pKa predominan los grupos amino protonados (RNH_3^+). Los cationes metálicos son adsorbidos en medios cercanos a la neutralidad, por medio de un mecanismo de complejación a través de los grupos RNH_2 , mientras que los aniones metálicos son extraídos en medios ácidos, por interacciones iónicas con los grupos RNH_3^+ . De igual manera cuando la quitosana actúa como coagulante requiere cargarse positivamente y a un pH determinado que sea efectivo en la desestabilización de coloides cargados negativamente, para lo cual se trabaja a $\text{pH} < \text{pKa}$.

2. Los estudios desarrollados sobre los usos de la quitosana en el tratamiento de aguas residuales industriales presentan mayormente los principales mecanismos de adsorción implicados en la extracción de iones metálicos, mediante la complejación, la cual se favorece en medios neutros, en medios ácidos el grupo amino se protona y pierde su capacidad de complejación, por lo que en estos medios la capacidad de adsorción disminuye significativamente, lo que permite comprender que

el pH es un parámetro importante en el proceso de adsorción y determinar las condiciones experimentales más favorables para la extracción de un ión metálico en particular.

La quitosana y sus derivados son particularmente eficaces en la quelación del metal con los iones, incrementándose esta capacidad en los derivados respecto de la quitosana en sí, como se demuestra en las investigaciones desarrolladas como la quitosana calcárea o la quitosana cruzada, producto de la eliminación de la operación de desmineralización y tratamiento de estabilización respectivamente.

En cuanto a la adsorción de productos orgánicos sobre la quitosana, se puede decir que la principal interacción en la adsorción se atribuye al enlace de hidrógeno entre átomos de carbono, cloro, oxígeno en moléculas orgánicas y los átomos de hidrógeno en la quitosana mostrando mayor afinidad conforme los números de sustituyentes de átomos de cloro se incrementaba en las moléculas orgánicas.

VII. CONCLUSIONES

1. La quitosana se caracteriza por su alta afinidad por los iones metálicos debido a la gran cantidad de grupos amino presentes en su estructura, que determinan su capacidad de adsorción y sus propiedades floculantes y quelatantes por lo que puede ser utilizado en la depuración de efluentes industriales acuosos.
2. La obtención de la quitosana permite utilizar de forma integral los desechos de los crustáceos, que generalmente conforman grandes volúmenes de desperdicios que contaminan el medio ambiente y cuya eliminación es engorrosa y costosa
3. La quitina es el segundo polisacárido natural más abundante en la naturaleza, la materia prima para su obtención a nivel industrial estaría asegurada.
4. Un producto secundario en el proceso de obtención de la quitosana son las proteínas, que puede ser utilizado en la alimentación humana como extensor cárnico en la fabricación de embutidos y en la alimentación animal.
5. La derivatización de la quitina y la quitosana , introduciendo nuevos grupos en la cadena polimérica muestran un aumento en su capacidad de adsorción respecto al biopolímero en sí, dejando la posibilidad de seguir desarrollando nuevos materiales adsorbentes.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Muzzarelli R. A. A, "Chitin", Pergamon, Oxford (1977).
2. Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C., Gooday W., eds.(1982). *Chitin in Natura and Technology*, Plenum Press, New York.
3. Muzzarelli R.A.A., Peter M.G., eds.(1997). *Chitin Handbook*. European Chitin Society, Ancona.
4. Johnson E.L., Peniston Q.P.(1982). Martín R.E., Flick G.J., Ward D.R.(eds). *Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products*. AVI Publishing Co., Westport, CT. pp 415.
5. García Ileana, Oviedo Danais, Nieto José., (1983). *Método para el aprovechamiento del desecho de la langosta común*. OCPI. CUBA 21658 A1.
6. T. Asano, and N. Hamakawa, Chitosan_applications in waste water sludge treatment, in: "*Proceedings 1st International Conference Chitin/Chitosan*, Cambridge (1978)
7. Y. Van Daele, and J. P. Thomé, *Purification of PCB contaminated water by chitosan: a biological test of efficiency using the common Barbel (Barbus barbus)*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., under press (1985).
8. C. L. M. Poels, M. A. Van Der Gaag, and J. F. J. Val1 De Kerkhoff, *An investigation into the long-term effects of Rhine water on rainbow trout*, Water Res., 14: 1029 (1979).
9. B. Venkatrao, A. Baradarajan, C.A. Sastry., *Adsorption of dyestuffs on Chitosan*. Ch. JEUNIAUX. Plenum Press. New York (1986).
10. Mantell, "*Adsorption*", McGraw-Hill, London (1945).
11. J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay., *Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto Chitosan*, Journal of Colloid and interface Science. **255**: 61-71 (2002).

12. R.A.A. Muzzarelli, *"Natural Chelating Polymers"*, Pergamon Press, New York (1973).
13. G. Micera, S. Deiana, A. Dessi, P. Decock, B. Dubois, H. Koztowski., *Cooper and Vanadium complexes of Chitosan*, Ch. JEUNIAUX. Plenum Press. New York (1986).
14. R.A.A. Muzzarelli, F. Tanfani, M. Emanuelli, and S. Gentile, The chelation of cupric ions by chitosan membranes, *J. Appl. Biochem.*, 2:380 (1980).
15. C. Senstad, K. A. Almas., *Use of Chitosan in the recovery of protein from shrimp processing wastewater*. *J. Colloid Interface Sci.*, 80:323 (1986).
16. T. Yoshinari, and V. Subramanian, Adsorption of metals by chitin. *Environ. Biogeochem.*, 2: 541 (1976) .
17. J.S. Rhee, M.W. Jung, K.J. Paeng., *Evaluation of Chitin and Chitosan as a Sorbent for the Preconcentration of Phenol and Chlorophenols in Water*. *Analytical Sciences*. Dec 1998, vol. 14 .
18. V.T: Chow , R. Eliassen, and R.K: Linsley, "Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse", 2nd ed., McGraw-Hill (1979)
19. R.M. Gómez, R.Zamora, M.Gonzáles., *Remoción de Cianuro libre y Complejos Cianurados desde soluciones industriales* Simposium Latinoamericano de Polímeros, México. Nov.2002.
20. *Extracción de iones metálicos con quitosano. mecanismos de sorción e influencia de la especiación* Simposium Latinoamericano de Polímeros. México. Nov.2002.

21. J.M. Randall, V.G.M.Randall., *Removal of trace quantities of nickel from solution*. Journal of Applied Polymer Science. Vol.23:727-732
22. R.Schmuhl, H.M. Krieg, K.Keizer., *Adsorption Cr(VI) ions by Chitosan*, Water SA. vol.27. N°1. 2001.
23. W.A. Bough, Chitosan , a polymer from seafood waste, for use in treatment of food processing wastes y activated sludge, *Process Biochem.*, 11:13 (1976).
24. H. Zapata, C. Luna, Ana Pastor de Abram., *Quitina, Quitina calcárea y Quitosana calcárea. Obtención y Uso en control ambiental*. Simposium Latinoamericano de Polímeros, México. Nov.2002.

Páginas consultadas en Enero del 2003 :

www.scirus.com

www.unam.mx

www.ucm.es

www.udec.cl

www.itver.edu.mx

www.pucp.edu.pe

www.prodigy.net.mx

www.miyasaki-u.ac.jp

www.nus.edu.sg

www.ciencias.uda.cl

www.puknet.puk.ac.za

www.ust.hk