



UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

**EVALUACION DE LA ACCION DEL QUITOSANO COMO ATRAPADOR DE
CONTAMINANTES INORGÁNICOS EN EFLUENTES LIQUIDOS
INDUSTRIALES DE LA NOVENA REGION.**

POR

AIDA DEL CARMEN CONCHA FRITZ

**Trabajo de Título presentado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de Temuco
Para optar al título de Ingeniero de Ejecución en Química.**

- Temuco, 2004 -



UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

COMISION EXAMEN DE TITULO

Este Examen de Título ha sido realizado en el Departamento de Ciencias Biológicas y Químicas.

Presidente Comisión:
Sr. Osvaldo Rubilar Alarcón
Decano Facultad de Ciencias

Profesor Guía:
Sra. Angelica Francois Cifuentes
Magister en Ciencias Químicas

Profesor Co-Guía:
Sr. Ramiro Díaz Harris
Doctor en Ciencias mención Química

Profesor informante:
Sr. Galo Cárdenas Triviño
Doctor en Química
Universidad de Concepción

Coordinador de Tesis:
Sr. Mario Ramirez Espinoza
Master en Física

Temuco, Diciembre 2004.



UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO

FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME TRABAJO DE TÍTULO

TÍTULO: "Evaluación de la acción de quitosano como atrapador de contaminantes inorgánicos en efluentes líquidos industriales de la novena región"

ALUMNO : Aída del Carmen Concha Fritz

El trabajo de título realizado por Aída consistió en evaluar la capacidad del polímero natural quitosano como agente atrapador de ciertos iones, que forman parte de efluentes líquidos de industrias de nuestra región.

En el desarrollo experimental, Aída debió hacer un catastro de empresas en la región que tuvieran efluentes líquidos contaminados con metales, hacer muestreo de los mismos y ajustar parámetros experimentales para lograr la mayor eficiencia de atrapamiento de los iones metálicos contaminantes sobre quitosano. Así también, debió realizar las determinaciones analíticas correspondientes, e interpretar datos obtenidos. En general, logró un buen manejo de las técnicas y métodos necesarios para desarrollar su trabajo.

En el aspecto teórico, Aída, debió aplicar conocimientos que le fueron entregados en su formación académica, como tratamiento de efluentes líquidos, fenómenos superficiales y análisis cuantitativo, pero a la vez, complementarlos con temas no propios de su currículo, como temas específicos de química de coordinación.

Su informe escrito cumple con el nivel académico de un trabajo científico y refleja el buen nivel de conocimientos y manejo que logró en su tema investigación.

Considerando el trabajo global de la alumna, se le califica con la nota 6,5 (seis coma cinco)

Ramiro Díaz H.
Co-Guía


Angélica François C.
Guía

Temuco, diciembre de 2004



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE POLIMEROS
EDMUNDO LARENAS 129
CASILLA 160-C
FAX: 56-41-245974
gcardena@udec.cl

Concepción, 20 de Diciembre de 20

Sr.
Osvaldo Rubilar A.
Decano Facultad de Ciencias
Universidad Católica de Temuco
Temuco.
FAX: 45-205667

Estimado Sr. Rubilar,

Comunico a Ud. que luego de revisar la tesis de la Srta. Aida Concha F. titulada "Evaluación de la acción del quitosano como atrapador de contaminantes Inorgánicos en efluentes líquidos industriales de la Novena Región".

La tesis ha sido evaluada con nota 6.5, las correcciones fueron enviadas con anterioridad.

Le saluda muy cordialmente,

Prof. Dr. Galo Cárdenas T.



*Dedicada a mi amada sobrina,
Carolina Victoria.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios, por haber guiado mis pasos hasta esta etapa tan importante para mi vida tanto profesional como personal.

Agradezco también a mi madre, que ha sido el pilar fundamental, para llegar a ser la persona que hoy soy. A mis hermanos Doris, Gabriela y Héctor, por su apoyo y ayuda incondicional, a mi esposo Gastón, por su amor y comprensión, a mi hijo "Nachito" y a mis sobrinos Carolina y Alfredo, por existir y dar alegría a mi vida, a mi padre, que aunque su cuerpo ya no está con nosotros está su espíritu alegre, su sabiduría y sus consejos.

Quiero agradecer además, en forma muy especial a la señora Angélica Francois, por su orientación y críticas constructivas hacia este trabajo, al Doctor Ramiro Díaz y Galo Cárdenas por su tiempo y dedicación durante el desarrollo del mismo.

No puedo dejar de dar gracias a esas personas que siempre estuvieron conmigo, que compartieron mis penas y alegrías, que fuimos avanzando y superando juntas todas las etapas de este proceso educativo, me refiero a mis grandes amigas, Lucia y Nora.

Por último, a todas aquellas personas que de alguna u otra forma han influido, para dar este gran paso, "Muchas Gracias".

INDICE

Contenido	página
INDICE DE CONTENIDOS.....	i-ii
INDICE DE FIGURAS.....	iii-iv
INDICE DE TABLAS.....	v-vi
INDICE DE ANEXOS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1-24
Antecedentes Generales.....	1-7
Técnicas de separación de metales.....	7-11
Biopolímeros.....	12-22
OBJETIVOS.....	23
PARTE EXPERIMENTAL.....	24-31
Equipos y Materiales.....	24
Reactivos.....	24-25
Metodología.....	25-31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32-50
Catastro de industrias.....	32-33
Isotermas de adsorción de Cu(II) y Cr(III).....	33-40
Resultados de adsorción de iones metálicos en efluentes estudiados.....	40-49

Proyecciones y estudios a futuro.....	50
CONCLUSIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52-54
ANEXO.....	55-57

INDICE DE FIGURAS

Figuras	pagina
Capítulo 1	
Fig. 1.1: Tipos de gráficas de isothermas de adsorción.....	10
Fig. 1.2: Unidad manomérica de la celulosa.....	12
Fig. 1.3: Unidades manoméricas de los alginatos.....	12
Fig. 1.4: Unidad repetitiva de la quitina.....	14
Fig. 1.5: Unidad repetitiva del quitano.....	15
Fig. 1.6: Unidad repetitiva del quitosano.....	15
Fig. 1.7: Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado.....	18
Capítulo 3	
Fig. 3.1: Esquema general del N° de muestras tratadas con quitosano.....	31
Capítulo 4	
Fig. 4.1: Adsorción de Cu (II) sobre quitosano a pH=3.5, (a) Isoterma de Langmuir. (b) Gráfica de C_{eq}/q v/s C_{eq}	37
Fig. 4.2: Adsorción de Cr (III) sobre quitosano a pH=3.5, (a) Isoterma de Langmuir. (b) Gráfica de C_{eq}/q v/s C_{eq}	37
Fig. 4.3: Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de una curtiembre, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	44

Fig. 4.4: Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	46
Fig. 4.5: Representación gráfica, de la adsorción de Cu(II) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	46
Fig 4.6: Representación gráfica, de la adsorción de As(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	47
Fig. 4.7: Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	48
Fig. 4.8: Representación gráfica, de la adsorción de Cu(II) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	48
Fig. 4.9: Representación gráfica, de la adsorción de As(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.....	49

Capítulo 7

Fig. 7.4: Esquema de producción de quitina.....	56
Fig. 7.5: Esquema de producción de quitosano.....	57

INDICE DE TABLAS

Tabla	página
Tabla 1: Preparación de Soluciones estándares de Cu (II) y Cr (III).....	27
Tabla 2: Tratamiento de efluentes con quitosano.....	29
Tabla 3: Concentración de cobre y cromo en soluciones estándares tratadas con 0.1 g de quitosano, obtenidas por EAA.....	34
Tabla 4: Concentraciones iniciales y de equilibrio de las soluciones estándares de cobre y cromo.....	35
Tabla 5: Valores de q y C_{eq} para la adsorción de cobre sobre quitosano.....	36
Tabla 6: Valores de q y C_{eq} para la adsorción de cromo sobre quitosano.....	36
Tabla 7: Parámetros de las isothermas de adsorción de cobre y cromo usando quitosano.....	40
Tabla 8: Concentración inicial de metales presentes en los efluentes.....	40
Tabla 9: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Curtiembre Bustos”.....	41
Tabla 10: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.....	41
Tabla 11: Concentración final de cobre, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.....	41
Tabla 12: Concentración final de Arsénico, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.....	42

Tabla 13: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”	42
Tabla 14: Concentración final de cobre, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”	42
Tabla 15: Concentración final de arsénico, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”	43

INDICE DE ANEXOS	
Anexos	página
Anexo 2 Síntesis de quitina y quitosano	
Procedimiento de obtención de quitina.....	55-56
Procedimiento de obtención de quitosano.....	57

RESUMEN

El quitosano es un biopolímero, obtenido a través de la desacetilación de la quitina, el cual tiene variados usos entre ellos su uso en el tratamiento de aguas residuales. En el presente trabajo, se estudia la conducta de adsorción de este polímero y su efectividad para remover metales pesados, tales como Cu(II), As(III) y Cr(III) presentes en aguas residuales de algunas industrias de la Novena Región, estos ensayos se realizan a diferentes condiciones de pH, tiempo de contacto y cantidad del polímero (quitosano). De las curvas o isotermas de adsorción fue posible constatar que la adsorción que existe entre el quitosano y los iones metálicos se debe a la formación de enlaces químicos entre el grupo amino del quitosano y los cationes, limitándose esta adsorción a la capacidad de carga del adsorbente. Por otro lado el polímero logra una efectividad muy cercana al 100%, para remover los metales presentes en los efluentes líquidos de las empresas bajo las condiciones de pH 3.5, con una relación masa volumen entre 0.002-0.01 g/cm³ y siendo suficiente un tiempo de contacto de 12 horas. De esta forma estamos frente a una alternativa real para descontaminar los residuos líquidos que contienen altas concentraciones de metales tóxicos.

ABSTRACT

The chitosan is a biopolymer, obtained the inclination of the desacetilación of the quitina, the have several usages amongst they his usage at the esquire of sewage. At the present work, if contemplation the behaviour of adsorción of this polymer and his efectividad for remover metals burdensome, tales as Cu(II), As(III) and Cr(III) presents at sewage of algunas industries of the Novena Region, bings essaies if they perform the different terms of pH, time of contact and amount of the polymer (chitosan). Curves the isothermas of adsorción was possible checked than the adsortión than exists amongst the chitosan and the iones metallic if musts the the formation of links chemists amongst the group amino of the chitosan and the cations, limitándose this adsorción the the capability of burden of the adsorbente. By another side the polymer success conjoins efectividad very near to the 100%, for remover the metals presents at the efluentes liquids corporates under the terms of pH 3.5, with conjoins proportion mass volume amongst 0.002-0.01 g/cm³ and siendo sufficient a time of contact of 12 hours. Of this form we be forehead the conjoins alternate real for descontaminar the residues liquids than contienen discharges concentrations of toxic mestals.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Durante siglos, la humanidad ha utilizado los recursos naturales sin preocuparse por su posible extinción, ni por los cambios irreversibles que una utilización indiscriminada de ellos genera en el medio ambiente.

La satisfacción de necesidades vitales de alimentación, vivienda y vestido fueron sustituyéndose, como objetivos sociales, por metas de comodidad y bienestar que dependían de lo que la tecnología y la industria pudieran brindar. De este modo el desarrollo industrial se convirtió en la meta de crecimiento de todos los pueblos, pero cuando este desarrollo llegó a ciertos niveles, se encontró con la paradoja de que la calidad de vida, que pretendía mejorar, se veía afectada por las secuelas de polución y desmejoramiento del medio asociados al proceso de industrialización.¹

Así, los planes de desarrollo que se medían en simples cifras de incremento del producto interno bruto, comenzaron a considerar factores algo más intangibles, pero vitales, como son los de protección de los recursos naturales y del medio ambiente.

Dentro de estos recursos, los de tipo hídrico, han sido objeto de especial interés y preocupación, ya que estos son necesarios en cualquier actividad industrial, de las que se pueden derivar efluentes con diferentes tipos de contaminantes.

Comprender esta realidad ha hecho que los gobiernos, inicialmente en los países desarrollados, hayan comenzado a legislar y controlar el uso, la conservación y la descarga de las corrientes hídricas. En Chile, el problema no es menor en todo el territorio nacional se realizan actividades que generan deterioro del recurso agua; particularmente en la novena región los problemas ambientales asociados con este

recurso agua están relacionados con contaminación de ríos por actividades diarias de habitantes aledaños a ellos y por vertimiento de residuos industriales líquidos.

La contaminación de ríos y arroyos por contaminantes químicos se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves del último tiempo, esta se puede identificar en dos; contaminación puntual y no puntual. La primera procede de fuentes identificables, como fábricas, refinerías o desagües de aguas residuales. La no puntual es aquella cuyo origen no puede identificarse con precisión, como las escorrentías de la agricultura, minería o las filtraciones de fosas sépticas o depuradoras², uso de aguas naturales en actividades diarias mapuches.

En el caso de la novena región la contaminación puntual es ocasionada principalmente por industrias que usan sustancias que contienen metales, entre las cuales las más significativas son industrias impregnadoras de madera y curtiembres.

1.1.a. Residuos del proceso de impregnación de madera

Existen dentro de la novena región un gran número de industrias madereras donde se realiza impregnación, en las cuales los residuos líquidos, generados principalmente en el patio de trozas aún no reciben un adecuado manejo, permitiendo que estos escurran libremente hacia las napas subterráneas o hacia cursos superficiales. En Chile el método de preservación más eficaz que se conoce es la impregnación por vacío - presión, o método de célula llena con CCA-C, que es un producto hidrosoluble. El preservante reacciona con los azúcares de la madera para formar precipitados insolubles, transformando así la madera en una sustancia no alimenticia para hongos, termitas y otros agentes destructores, adicional a esto, tiene la ventaja de que se forman

precipitados insolubles que no se evaporan, como en el caso de la mayoría de los preservantes que se aplican a pincel, ni se disuelven en el agua lo que hace que la madera así procesada dure indefinidamente.³

En el proceso de impregnación, con no más del 25% de humedad, se introduce dentro de la autoclave, en el que se realizan los siguientes procesos:

- Se hace vacío, para extraer la mayor cantidad de aire que sea posible de la madera.
- Se inunda la autoclave con una solución acuosa que contiene el preservante.
- Se presuriza el sistema, para permitir que la solución penetre en la madera.
- Una vez que se alcanza una cantidad determinada de absorción, un tanque de depósito.
- Nuevamente se somete a vacío, removiendo el exceso de solución,
- Finalizando el ciclo de impregnación se equilibran las presiones y se abre la puerta de la autoclave.
- La madera así tratada se traslada a una sala donde se deja por algunos días para que se seque.

La solución con preservantes se utiliza en tres ciclos. Finalmente es eliminada directamente al suelo, contaminándolo, con lo cual por las características de nuestra región (alta pluviometría), los contenidos de la solución; sales de cromo, arsénico y cobre terminan finalmente las napas subterráneas.⁴

1.1.b. Residuos de la industria del cuero.

Tradicionalmente, las curtiembres han aparecido ante el mundo como algunas de las industrias más sucias y contaminantes, esta reputación la adquirieron desde hace cientos de años cuando, en aquel entonces, el artesano del cuero aplicaba métodos y procedimientos rudimentarios en su elaboración.

A pesar de que ha ido incorporando tecnologías en sus procesos, las condiciones en que aun operan las curtiembres no son optimas; tanto así que se han cerrado varias; por lo que las curtiembres que subsisten tienen que remediar este problema, buscando mejorar tanto su proceso productivo como el tratamiento de sus residuos; disminuyendo así el impacto ambiental producto de su quehacer.⁵

En el proceso del curtido las pieles se someten a un tratamiento en 6 etapas según se indica:

1. **Curado:** Las pieles en bruto se curan salándolas o secándolas. Los métodos de curado más frecuentes implican el uso de sal (cloruro de sodio) en alguna de las dos formas siguientes: la salazón húmeda o el curado con salmuera. En la salazón húmeda, las pieles se salan abundantemente y se apilan unas sobre otras hasta formar un montón. Ésta se deja unos 30 días para que la sal penetre bien en la piel. El curado con salmuera es un método mucho más rápido, Puede ser por agitación —el sistema más usado—, en el cual las pieles se colocan en grandes tambores que contienen un desinfectante y una disolución de sal próxima a la saturación. Después de unas 16 horas en el tambor, las pieles absorben por completo la sal.
2. **Empapado y eliminación del pelo:** Las pieles curadas se empapan en agua

fresca para eliminar la sal, la sangre y la suciedad y rehidratarlas después del proceso de curación. Cuando han estado empapadas durante un periodo de siete días, se eliminan mecánicamente los restos de carne de la superficie interna. Para desprender el pelo, las pieles se sumergen entre uno y nueve días en una disolución de cal y agua con una pequeña cantidad de sulfuro de sodio. Después de este proceso, el pelo se elimina fácilmente con una máquina depiladora.

3. **Desencalado:** La siguiente operación consiste en empapar las pieles en una disolución diluida de ácido, que reduce la hinchazón provocada por la cal. Al mismo tiempo, casi todos los tipos de piel se tratan con un material suavizante formado por enzimas, para alisar el grano y dejar la piel suave y flexible. Después de pasar por estos dos procesos, las pieles pueden ya curtirse.
4. **Curtido:** Cada tipo de piel se puede tratar con distintos procedimientos de curtido, que se eligen según el uso al que esté destinado el cuero. Los dos principales son el curtido mineral, o curtido al cromo, y el vegetal. El curtido al cromo se puede completar muchas veces en un solo día, mientras que el curtido vegetal exige muchas semanas o meses, y da como resultado un cuero más firme, con mayor resistencia al agua y al estiramiento. El curtido al cromo hace encoger las pieles y produce un cuero más duradero y con mayor resistencia al calor.
5. **Lubricación y Tinte:** Después del curtido, todas las clases de cuero se someten a

diversas operaciones según el producto deseado. El cuero para suelas de zapatos, tras un proceso de curtido vegetal, se blanquea, se impregna de materiales como sulfato de magnesio, aceites y glucosa y se lubrica con emulsiones calientes de jabón, grasa y en ocasiones cera. Por último, el material se pasa por una serie de rodillos para dar al cuero el grado de firmeza y brillo deseados. El cuero curtido al cromo para empeines de zapatos se corta y cepilla para alcanzar el grosor uniforme deseado. A continuación se coloca en un tambor giratorio para el proceso de teñido, que suele implicar el uso de varios tipos de colorantes para lograr colores sólidos y duraderos. Antes o después del teñido, el cuero se trata con un "licor graso" que contiene aceites y grasas emulsionadas. Hay más de 100 colores para cuero, que van desde los tradicionales tostados, claros y oscuros, hasta tonalidades exóticas como fucsia o turquesa.

Después de teñirlo y tratarlo con licor graso, se estira para secarlo. El material se sitúa sobre bastidores de vidrio o cerámica, o de metal perforado. A continuación, estos bastidores pasan por túneles de secado donde se controla la temperatura y la humedad.

En todo este proceso se emplean, en uno u otro momento, sustancias como cal, carbonato sódico, cloruro sódico, sulfuro sódico, ácido sulfúrico, sulfato amónico, sulfato de cromo, grasas, alcohol, aceites y tintes, que en mayor o menor medida se incorporan a las aguas residuales.⁷

Uno de los contaminantes más difícil de eliminar y que ocasiona graves problemas a la industria de curtiembre por su alta concentración en los efluentes líquidos es el cromo, el cual tiene efectos nocivos para la salud y el ecosistema.

Efectos en la salud que se han observado en obreros que desarrollan actividades en las cuales están expuestos a contaminación por cromo durante un periodo prolongado incluyen: irritación gastrointestinal, úlcera estomacal, daños renales y hepáticos hinchazón y enrojecimiento agudo de la piel, y por inhalación; irritación en las membranas respiratorias y nasales.⁸

1.2. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE METALES

Desde hace varias décadas se estudian y desarrollan métodos para aliviar la contaminación que producen los metales tóxicos de la industrias. Así, se dispone de métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otras. Si bien cada técnica es efectiva para una situación particular, el problema de aplicar procesos complicados y económicamente poco convenientes ha orientado la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación.⁹

Los primeros estudios se enfocaron en el uso de microorganismos por la capacidad natural de las células de absorber especies metálicas como sodio, potasio y calcio. Sin embargo, los problemas asociados al manejo de los cultivos y los resultados de las investigaciones en los mecanismos de absorción, derivaron en el uso de biomásas secas. En la absorción microbiana, llamada bioacumulación, las especies metálicas son efectivamente retenidas al interactuar con fosfatos, proteínas y lípidos en el citoplasma

celular compitiendo con los iones sodio, potasio y calcio en los mecanismos biológicos; sus posibilidades de acumular cantidad de elementos depende del tipo de microorganismo y su etapa de crecimiento.

Una característica química importante de las paredes celulares es que poseen grupos funcionales; las técnicas analíticas nos muestran que en ellas están presentes polímeros sustituidos con grupos aminos, amidos, carboxílicos, hidroxílicos, fosfatos. Una vez que la biomasa obtenida principalmente de los desechos de las industrias que realizan procesos de fermentación ha sido secada, el residuo se convierte en un adsorbente eficaz en la remoción de especies metálicas desde efluentes; este proceso se denomina bioadsorción. En la bioadsorción al igual que en la bioacumulación, el tipo de microorganismo determina los biopolímeros presentes en la biomasa seca y asimismo la concentración de los grupos funcionales disponibles como sitios de adsorción. Este conocimiento ha permitido que otras investigaciones se orienten al uso directo de los biopolímeros, desarrollando aún más la bioadsorción como técnica de separación de metales tóxicos desde efluentes industriales.¹⁰

En general un proceso de adsorción la especie adsorbida es el *adsorbato*, mientras que la especie que adsorbe es el *adsorbente*.

Dependiendo del tipo de interacción existente entre las dos especies puede ocurrir una *adsorción física* o una *adsorción química*. En el primer caso, las interacciones son del tipo de van der Waals, relativamente débiles y de largo alcance; en el segundo caso, se forma un verdadero enlace químico entre adsorbato y adsorbente.

La naturaleza de las interacciones entre adsorbato y adsorbente genera diferencias entre ambos tipos de adsorción, entre las que se destacan las siguientes:

- 1). Velocidad de adsorción es mucho mayor en el caso de la *fisisorción* debido a que en este caso prácticamente no hay barrera energética para el proceso.
- 2). como consecuencia de la mayor energía de interacción, la entalpía de adsorción es mayor en la *quimisorción*
- 3). debido a la formación de los enlaces químicos, la adsorción química se limita a una capa única de adsorbato, mientras que en la *fisisorción* es común la presencia de capas múltiples (es también posible la presencia de una primera capa quimisorbida y capas adicionales *fisisorbidas*).
4. la adsorción química es, lógicamente, muy selectiva (como cualquier reacción química), mientras que la adsorción física no lo es.

Para distinguir el tipo de adsorción que presenta un par adsorbato-adsorbente, en el caso de sistemas en solución, se representa gráficamente el número de moles adsorbidos (q) v/s concentración de este en equilibrio (C_{eq}); obtenidos a temperatura constante, en el caso de adsorción de un gas en un sólido el gráfico será volumen de gas adsorbido v/s presión parcial del gas en equilibrio.

A partir de las gráficas indicadas, si para una sustancia específica ha ocurrido una adsorción química pura, al ser una adsorción monocapa, la gráfica tiende asintóticamente a un límite máximo llamado límite de adsorción el cual se identifica como q_{max} y es independiente de la concentración (figura 1.1(a)). En una adsorción física pura al formarse varias etapas no existe este límite y el número de moles

adsorbidos aumenta en forma continua con la concentración. Cuando se presentan ambas adsorciones se observa cierto límite a concentraciones moderadas, donde tiene lugar la adsorción química en monocapa, para posteriormente incrementarse la adsorción sin límite a concentraciones más altas, debido a la superposición de multicapas en fisisorción y se identifica como adsorción tipo II (figura 1.1(b)), Tipo II).

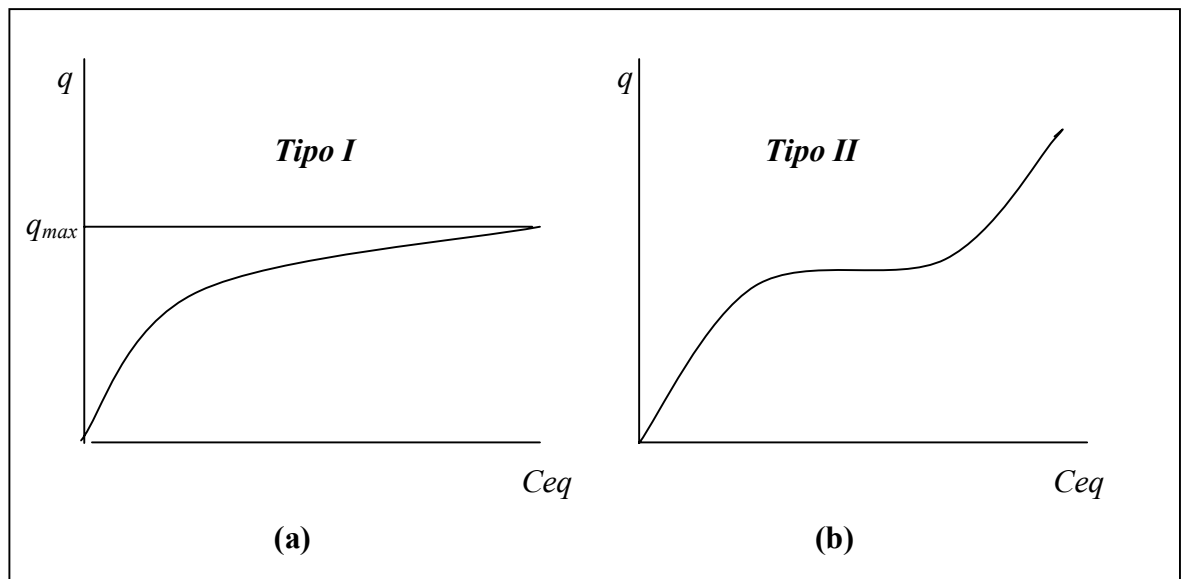


FIGURA 1.1: Tipos de gráficas de isothermas de adsorción.

El proceso de adsorción a temperatura constante también se puede representar matemáticamente mediante una serie de expresiones de origen fundamentalmente empírico denominadas *isothermas empíricas de adsorción*. Algunas de estas expresiones están adaptadas a la adsorción de un gas por un sólido, otras a la de un soluto por un sólido, unas a quimisorción, otras a fisisorción, etc. Aunque estas isothermas son, como se indicó, básicamente empíricas; esto es, representaciones analíticas de curvas experimentales, pueden deducirse con apoyo de argumentos teóricos si se realiza una

serie de hipótesis acerca del proceso de adsorción. Así, para deducir teóricamente la isoterma de Langmuir se parte de los siguientes supuestos:

- 1) la adsorción tiene lugar únicamente en monocapa.
- 2) la superficie en donde se produce la adsorción es uniforme y todos sus puntos son equivalentes
- 3) la probabilidad de que una molécula de adsorbato sea adsorbida sobre la superficie es independiente de la ocupación de ésta.

Para corregir los defectos de la isoterma de Langmuir, en particular para determinadas regiones de concentración, se han propuesto otras muchas isotermas, entre ellas la isoterma de Freundlich:

$$q = k_f * c_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

La primera hipótesis del modelo de Freundlich coincide con la del modelo de Langmuir (adsorción en monocapa); sin embargo, en el modelo de Freundlich se admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas en los distintos centros activos, lo que trae como consecuencia que las otras dos hipótesis del modelo de Langmuir no sean asumidas por el de Freundlich. En efecto, si entre las moléculas adsorbidas existe interacción, entonces no todos los sitios activos son equivalentes y la probabilidad de que una molécula sea adsorbida en un sitio activo vacante no es ya independiente del recubrimiento, lo cual, a su vez, tiene como consecuencia que la entalpía de adsorción en este modelo sí dependa del grado de recubrimiento. También la isoterma de Freundlich se puede deducir teóricamente bajo estos supuestos; sin embargo, en este caso no son suficientes los argumentos cinéticos y termodinámicos, sino que se debe acudir a la Mecánica Estadística.¹¹

1.3 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros, son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominantemente alargada que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados.

Entre los biopolímeros de origen vegetal están la celulosa, el biopolímero más abundante en la naturaleza, su unidad monomérica es la glucosa.

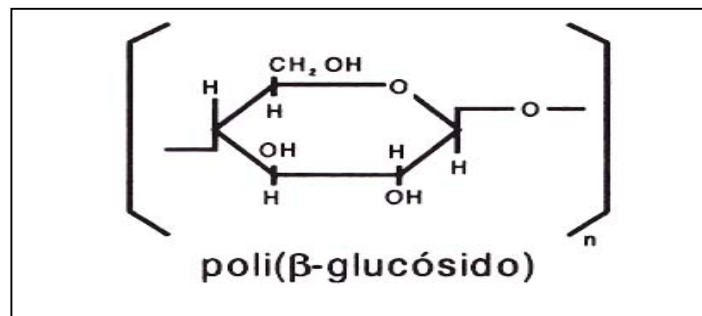


FIGURA 1.2. Unidad monomérica de la celulosa

En las algas los principales bioadsorbentes son los alginatos, formados de cadenas que incluyen al ácido manurónico y glucurónico como monómeros.

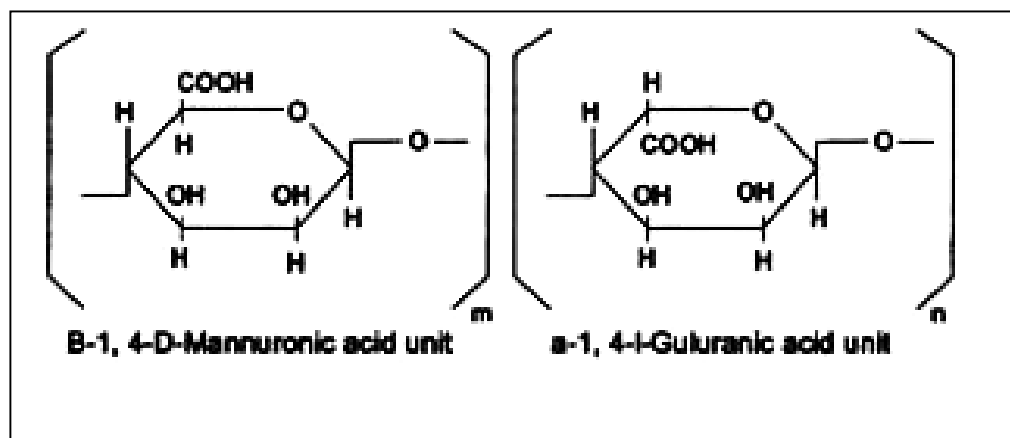


FIGURA 1.3. Unidades monoméricas de los alginatos.

En los vertebrados, las células óseas contienen principalmente el biopolímero colágeno formado de los aminoácidos glicina junto a las llamadas prolinas.

El endoesqueleto de invertebrados contiene en promedio 20% de quitina, segundo biopolímero más abundante después de la celulosa, cuyo nombre sistemático es $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa.¹²

1.3.a Quitina y Quitosano.

En el presente trabajo se usó este último biopolímero el cual se conoce desde 1811 cuando fue descubierto por Braconnot mientras estudiaba las sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus* y otros hongos. Posteriormente Odier, en un artículo sobre insectos reportó que había encontrado en algunos insectos la misma sustancia que forma la estructura de las plantas, llamándola “quitina” (del griego *tunic*, envoltura). Payen inició una controversia sobre las diferencias entre la quitina y la celulosa, en parte porque se pensaba que la presencia de nitrógeno reportada en algunas investigaciones se debía a residuos de proteínas que no podían ser completamente eliminados de las muestras.

La quitina se encuentra principalmente en las conchas de crustáceos y formando parte del exoesqueleto de los insectos, así como también en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas. La quitina es completamente insoluble en agua o en medio ácido. Su estructura química es la siguiente:

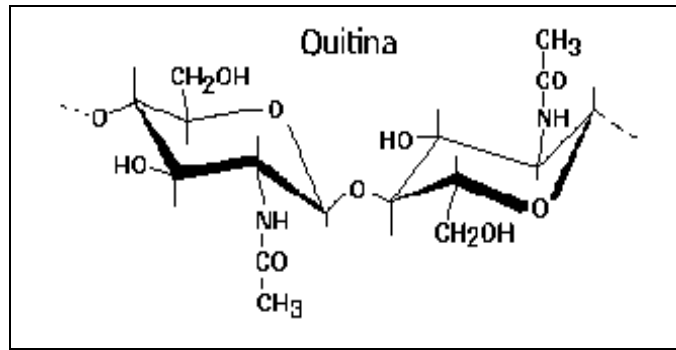
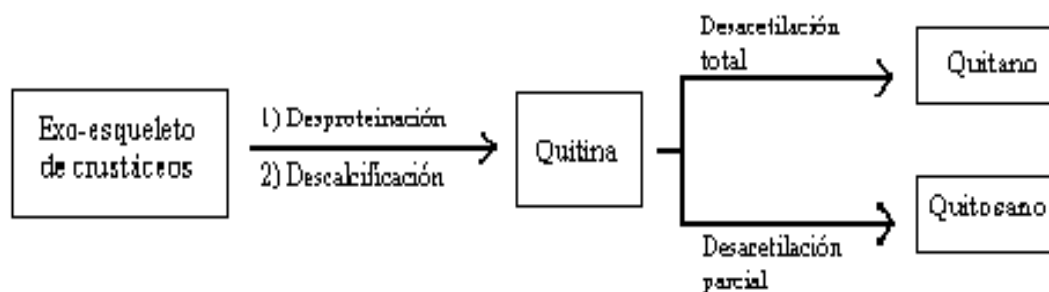


FIGURA 1.4. Unidad repetitiva de la quitina.

Por su parte, el quitosano es también un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es por hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. En 1894, Hoppe-Seyler le dio el nombre de “quitosano” o “quitosana” (chitosan en inglés). En el siguiente esquema se describen los pasos elementales en la obtención del quitosano:



La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en

medio ácido conocido como quitano; sin embargo, cuando la desacetilación es incompleta se produce un compuesto que tiene distinta solubilidad en medio acuoso, llamado quitosano desacetilado, esta propiedad se debe a los diferentes pesos moleculares que puede tener el biopolímero, dependiendo de las condiciones de reacción en la cual se crea una mezcla de cadenas con distintas proporciones de unidades $\alpha(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa¹³. Las estructuras químicas del quitano y el quitosano se muestran a continuación:

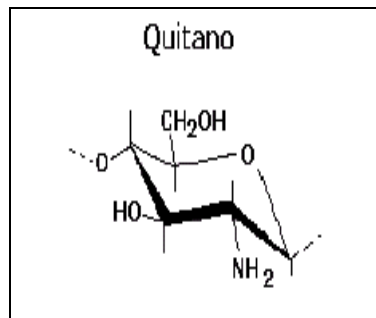


FIGURA 1.5. Unidad repetitiva del quitano.

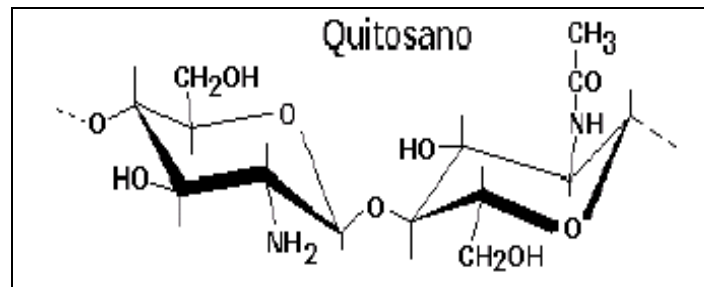


FIGURA 1.6. Unidad repetitiva del quitosano.

La presencia de grupos aminos en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la

posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como la reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, agricultura, etc.

Por último es importante señalar el gran interés que ha surgido en torno a estos materiales, lo que se ha traducido en la aparición de Congresos, Simposios, Conferencias, etc., dedicados exclusivamente a ellos. Su importancia adquirió matiz internacional como materiales poliméricos de primer orden, especialmente por su biodegradabilidad, ya desde los finales de los setenta, cuando apareció el libro de “Chitin” de R.A. Muzarelli, en 1977 y se realizó la Primera Conferencia Internacional sobre Quitina y Quitosano en 1978. También en iberoamérica se ha venido trabajando con el quitosano y en el 2000 se celebró en La Habana (Cuba) el Primer Simposium Latinoamericano de Quitina y Quitosano, en el marco del XI Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP).¹⁴

De las investigaciones realizadas con quitosano es posible clasificar por área las aplicaciones que se le han ido obteniendo, por ejemplo:

- **En química analítica:** aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.
- **En biomedicina:** membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de

fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus del SIDA, etc.

- **En agricultura y ganadería:** recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.

- **En cosméticos:** Espumas de afeitarse, cremas para la piel y el cuerpo.

- **En dietéticos:** Adelgazantes (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero como atrapador de grasas en el estómago, véase figura 1.7).

- **En industria:** del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente preservante).



FIGURA 1.7. Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado.

- **En tratamiento de aguas residuales:** Se usa distintas propiedades del quitosano; por ejemplo como floculante natural reacciona con polímeros aniónicos formando complejos polielectrolitos que precipitan y pueden ser prensados, deshidratados y destruidos o aprovechados. En la industria pesquera el quitosano se usa para recuperar compuestos orgánicos provenientes de los residuos; obteniendo así sólidos coagulados que pueden tener usos adicionales como aditivos (sabores y colores) o como alimento para animales. El quitosano también tiene una alta capacidad de retención de metales pesados similar a las resinas de intercambio iónico, esto porque sus grupos aminos ($-NH_2$) pueden servir como sitios de coordinación para muchos iones metálicos, lo que lo hace ser económicamente atractivo para estos fines.¹⁵

En el contexto anterior se encuentran diversas publicaciones, entre ellas esta el estudio realizado en la Universidad de Concepción¹⁶; en el que se evaluó la capacidad del quitosano para atrapar Cu(II) y Hg(II) individualmente, así como su selectividad de atrapamiento desde una mezcla de ambos iones. Estas propiedades se compararon con Amberlite IRA 68, resina de intercambio comercial. Además se determinó la influencia de los cationes y dureza de los ligandos en la selectividad, y dependencia del pH en el equilibrio de retención.

En esta investigación se modificó métodos de obtención de quitina, para lo cual se trituró hasta partículas con diámetros entre 0.5 y 0.35 mm y se trató drásticamente con 4L de NaOH al 50% con agitación constante por 3 hrs. Las muestras se lavaron con agua destilada, se filtraron y secaron a 50°C con vacío por 24 hr. El quitosano se obtuvo en forma de hojuelas con una longitud media de 0.35 mm a 0.45 mm. .

EL grado de desacetilación del quitosano fué de 80% y su masa molecular de 54.000g/mol.

Para experimentos de adsorción de cobre, mercurio y de mezclas de ambos a concentraciones diferentes, se preparó un rango desde 10 mg/l a 10⁴ mg/l, a pH 2.5 y 4.5.

La solución mezcla de Cu y Hg se preparó a la misma concentración de los iones en las soluciones individuales.

La concentración de iones en el filtrado se determinó por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Respecto a la adsorción de cobre y mercurio en soluciones que contienen un solo ión, las isothermas de adsorción demostraron que la interacción entre el metal y el polímero es de tipo químico y en monocapa, también se demostró que la retención es mayor a pH 4.5

Los valores de q_{max} para el Hg fue 0,0018 mol/g a pH=2.5 y 0.0023 mol/g a pH 4.5, para el Cu fueron; 0.0023 mol/g a pH=2.5 y 0.0041 mol/g a pH=4,5, se observó además que la captación de cobre es mayor que la del mercurio diferencia que se explica aplicando los conceptos de ácido-base duros de Pearson. El grupo de Amino es una base dura y permite una mejor retención de ácidos duros que los ácidos suaves. El Cu(II) es un ácido más duro que el Hg(II) que es un ácido suave.

Otra investigación en esta línea; La remoción y selectividad de iones metálicos en sistemas acuosos con quitosano¹⁶, en la que se determinó la efectividad del quitosano para remover diferentes iones metálicos de soluciones acuosas, para ello se probó, con soluciones de los iones; zinc, plomo, cobre y cadmio, variando la concentración inicial de iones de metal, pH de las soluciones, tiempo de reacción, y masa del adsorbente. El orden encontrado para la adsorción de los iones con quitosano es como sigue: Cu, Pb, Cd y Zn en soluciones que contenían 10 mg/l de cada elemento, el porcentaje de reducción fue de 95, 84, 48, y 44% respectivamente. El pH óptimo de adsorción fue entre 6.0 y 7.0. la adsorción fue rápida hasta las 3 horas después de ese tiempo se mantuvo relativamente constante. Se construyeron las isotermas de adsorción para cada ión, las cuales se pueden describir a través de la ecuación de Lagmiur, registrándose el valor de q_{max} , el cual fue mayor para el cobre, corroborando los resultados obtenidos.

Así mismo se comparó la adsorción de ión cobre sobre 3 adsorbentes; quitosano, y dos resinas comerciales, Dowex A-1 y Zerolit 225¹⁷.

Se prepararon soluciones que de 100 ml que contenían 100 ppm del ión cobre en un rango de pH 2.0 hasta 10.0, se agregaron 0.2 g de quitosano.

Para la adsorción de cobre con Dowex A-1, se preparó un set de soluciones que contenían 10 ppm del ion en el mismo rango de pH que el quitosano y se agregaron 20 g de la resina.

Para cada adsorbente se preparó tres set de soluciones con 100 ppm de ión Cu^{++} a distintos pH; variando este entre 2.0 y 10.0 unidades.

A cada set se agregó 0.2 g de quitosano; 20 g de Dowex A-1 y 10 g de Zerolit 225.

La concentración de ión cobre en solución se determinó por espectroscopía de absorción.

Los resultados obtenidos se reflejan en el siguiente cuadro:

Adsorbente	pH de mayor adsorción	μg Cu adsorbidos/g adsorbente
Quitosano	6.2	4.700
Dowex A-1	8.6	2.3
Zerolit 225	4.1	440

observándose claramente una diferencia entre el quitosano y las otras resinas usadas. La mayor capacidad de adsorción, los autores la asocian a los grupos aminos del polímero, el que a través del N forma complejos con cobre. El grupo amino es mejor quelante respecto a los grupos ácido aminodiacético del Dowex A-1, y los grupos ácido sulfónico del Zerolit 225. Los autores concluyen que la capacidad quelante del quitosano puede ser aplicada en el tratamiento de aguas residuales, preconcentración de trazas de metal y recuperación de trazas de metales.

Por otra parte investigadores en China estudiaron el rol del pH en adsorción de Cu(II) usando Quitosano, en soluciones acuosas que contienen agentes quelantes¹⁸. En este trabajo se agregó quitosano a soluciones que contenían; solo el ión cobre, cobre en EDTA, cobre en ácido cítrico, cobre en ácido tartárico y cobre en glucamato de sodio

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Solución	pH de mayor adsorción	q_{max} (mol/Kg)
Cu ⁺⁺ / EDTA	3.1 – 4.2	0.59
Cu ⁺⁺ / ácido cítrico	5.0 – 5.8	2.60
Cu ⁺⁺ / ácido tartárico	5.0 -6.0	4.29
Cu ⁺⁺ / glucamato de sodio	5.2 – 5.8	2.48

Se determinó que en ausencia de agentes quelantes el quitosano presenta una buena efectividad para adsorber el ion Cu(II), la capacidad máxima de adsorción fue de 2.5 mol/kg. Sin embargo en presencia de agentes quelantes esta capacidad es mas significativa, excepto con el glutamato, el cual posee una constante de formación comparativamente pequeña.

Éste trabajo provee datos útiles para la adsorción de Cu(II) desde columnas de agentes quelantes usando quitosano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Determinar la capacidad de adsorción del quitosano sobre contaminantes inorgánicos en efluentes líquidos de curtiembres e impregnadoras de madera.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar un catastro en la Novena Región, de las industrias que eliminan iones metálicos contaminantes, específicamente cobre, cromo y arsénico en sus efluentes líquidos.
- Determinar la concentración de Cu(II), Cr(III) y As(III) presentes en los efluentes industriales antes y después de la acción del quitosano.
- Determinar las condiciones óptimas (pH, tiempo de contacto y masa de quitosano) para el proceso de adsorción de los iones metálicos presentes en los efluentes sobre quitosano.
- Evaluar el comportamiento cinético del proceso de adsorción de metales sobre el polímero a través del estudio y análisis de las isothermas o curvas de equilibrio.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS Y MATERIALES

➤ **Materiales:** En el presente trabajo se utilizó material simple como: matraces (aforo y erlenmeyer), vasos precipitados, pipetas (totales y parciales), embudos, espátula, papel filtro y termómetro, de laboratorios de docencia y de investigación de Bioinorgánica del Departamento de Ciencias Biológicas y Química de la Universidad Católica de Temuco

➤ **Equipos:**

- Agitadores magnéticos
- pH-metro
- Analizador de Absorción atómica, modelo Perkin-Elmer 2500, del laboratorio de polímeros de la Universidad de Concepción.

3.2 REACTIVOS

➤ Los reactivos utilizados fueron adquiridos comercialmente al laboratorio Merck.

- Cobre metálico, p.a.
- Óxido Crómico CrO_3 , p.a.
- Ácido Nítrico 65%, HNO_3 , p.a.
- Ácido clorhídrico 37%, HCl , p.a.

- Trióxido de Azufre SO₃ p.a.
- Ácido perclórico concentrado p.a

- Agua destilada, de conductividad menor a 0.5
- Ácido sulfúrico 1:1 (50 ml de ácido sulfúrico 97%, D= 1,848 g/ml en 50 ml de agua destilada).
- Quitosano, peso molecular 63.000 Dalton, grado de desacetilación 79,3%, cenizas 0,38%, hierro 153 mg/Kg, facilitado por el profesor Doctor Galo Cárdenas, del Departamento de Polímeros de la Universidad de Concepción.

3.3 METODOLOGÍA

Se trabajó con muestras de; “Curtiembre Bustos Ltda.” y de dos empresas que realizan impregnación; “Impregnadora Licanco” y “Forestal Santa Elena”, debido principalmente a la disponibilidad de estas empresas para proporcionar muestras de sus residuos líquidos

3.3.b TOMA DE MUESTRAS.

Las muestras fueron proporcionadas por las propias empresas, no fue posible hacer muestreo. En el caso de la curtiembre ésta fue sacada del tambor de baño de las pieles con la sal de cromo y en el caso de las impregnadoras se tomó el líquido resultante después de terminado el proceso de impregnación, el cual es arrojado a la tierra. Las

muestras fueron trasladadas el mismo día al laboratorio de Bioinorgánica del Departamento de Ciencias Biológicas y Química de la Universidad Católica de Temuco, donde se les midió temperatura y pH; y se refrigeraron a aproximadamente 5°C.

3.3.c EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

- **Preparación de soluciones**

- **SOLUCIÓN PATRÓN DE COBRE DE 1000 mg/l (A)**

Un gramo de cobre metálico se disolvió en 2 ml de ácido nítrico concentrado, luego se agregó 10 ml más del ácido y aforó a 1 litro la solución.

- **SOLUCIÓN PATRÓN DE CROMO DE 1000 mg/l (B)**

1.923 g de óxido crómico se disolvieron en agua destilada, se acidificó con 10 ml de ácido nítrico concentrado y aforó la solución a 1 litro.

- **SOLUCIONES ESTÁNDARES DE COBRE Y CROMO**

Por dilución de las soluciones patrones A y B se prepararon soluciones estandares de concentraciones: 500 ppm, 300 ppm, 100 ppm, 50 ppm y 10 ppm, a saber.

TABLA 1: Preparación de Soluciones estándares de Cu (II) y/o Cr (III).

Concentración solución estándar (ppm)	Volumen soluciones patrones (A o B) (ml)	Volumen total (ml)
500 (a)	50	100
300 (b)	30	100
100 (c)	10	100
50 (d)	5	100
10 (e)	1	100

- **Determinación de la capacidad de adsorción de Quitosano**

Para determinar la capacidad máxima de adsorción del quitosano se realizaron las etapas que se indican.

Se prepararon varios experimentos con las soluciones estándares de cromo y cobre, en cada uno de ellos se utilizó 0.1 gramo de quitosano con 50 ml de solución de los iones metálicos en matraces erlenmeyer de 100 ó 150 ml. El sistema se tapó con aluza y se agitó por 8 horas, a pH 3.5 y a 20°C. Transcurrido el tiempo de agitación las soluciones se filtraron y se determinó la concentración de iones por espectroscopia de absorción atómica.

A través de la ecuación (2) se obtuvo la capacidad máxima de retención del quitosano expresado en mol/g de polímero.

$$q(M) = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (2)$$

Donde, C_i y C_e son la concentración inicial y concentración de equilibrio de los cationes respectivamente (mol/l), V es el volumen en solución (l) y m es la cantidad de quitosano usado (g).

3.3.d TRATAMIENTO DE MUESTRAS.

- **Tratamiento con quitosano.**

Se montó un total de 12 experimentos por cada muestra de efluente (tabla 2); en cada uno se tomó 50 ml de efluente, la temperatura se reguló entre 20 y 25°C y se varió los siguientes parámetros:

- Masa de quitosano: 0.1, 0.3 y 0.5 gramos.
- pH: 2.0, 3.5 y 5.0; que se ajustó agregando ácido sulfúrico (H_2SO_4) o hidróxido de sodio (NaOH) según correspondiera.
- Tiempo de agitación 12 y 24 horas.

El rango de pH se tomó considerando que; a pH mayor que 5.0 precipitan los iones metálicos y a pH menor que 2.0 el quitosano es soluble

TABLA 2: Tratamiento de efluentes con quitosano

	pH	Tiempo (H)	Masa (g)
Efluentes (SE, L y C)	2.0	12	0.1
			0.3
			0.5
		24	0.1
			0.3
			0.5
	3.5	12	0.1
			0.3
			0.5
		24	0.1
			0.3
			0.5

Las soluciones que se ajustaron a pH 5.0 no fueron tratadas con quitosano, pues al agregar NaOH se observó que los iones precipitaban debido a la formación de hidróxidos de cada elemento.

- **Digestión de muestras para determinar cobre y cromo**

Para la determinación de cromo se tomaron 25 ml de todos los efluentes, para la determinación de cobre se tomaron 25 ml de los efluentes de las impregnadoras con y

sin tratamiento con quitosano, se llevaron a un vaso precipitado de 100 ml y se agregó a cada una 2.5 ml de HNO_3 (conc.), se llevó a evaporación con agitación continua hasta un volumen aproximado de 10 ml., obtenido este, volumen el calentamiento se continuó y se agregó ácido nítrico nuevamente hasta obtener una solución clara levemente coloreada. Se lavó las paredes del vaso con pequeñas porciones de agua destilada, se filtró y el filtrado se transfirió a un matraz aforado de 50 ml con 2 porciones de 2.5 ml de agua destilada, añadiendo estos lavados al matraz. Se enfrió hasta temperatura ambiente y se aforó con agua destilada

- **Digestión de muestras para determinar Arsénico.**

Se tomaron alícuotas de 25 ml de los efluentes de las impregnadoras (Santa Elena y Licanco) con y sin tratamiento con quitosano, se agregó 7 ml de solución de H_2SO_4 1:1 y 5 ml de HNO_3 (conc), se llevó a ebullición hasta aparición de humos densos y blancos de trióxido de azufre, sin dejar que la solución se oscurezca lo que indicaría que el As se ha reducido. Se enfrió a temperatura ambiente y se añadió 5 ml de agua destilada y 1 ml de HClO_4 (conc), se evapora nuevamente hasta obtención de vapores de trióxido de azufre. Por último se enfrió y se aforó a 25 ml con agua destilada.

La figura 3.1, muestra esquemáticamente los pasos que se siguieron para determinar la concentración de metales en los efluentes industriales (Santa Elena, Licanco y Curtiembre) y el número de muestras con las cuales se trabajó.

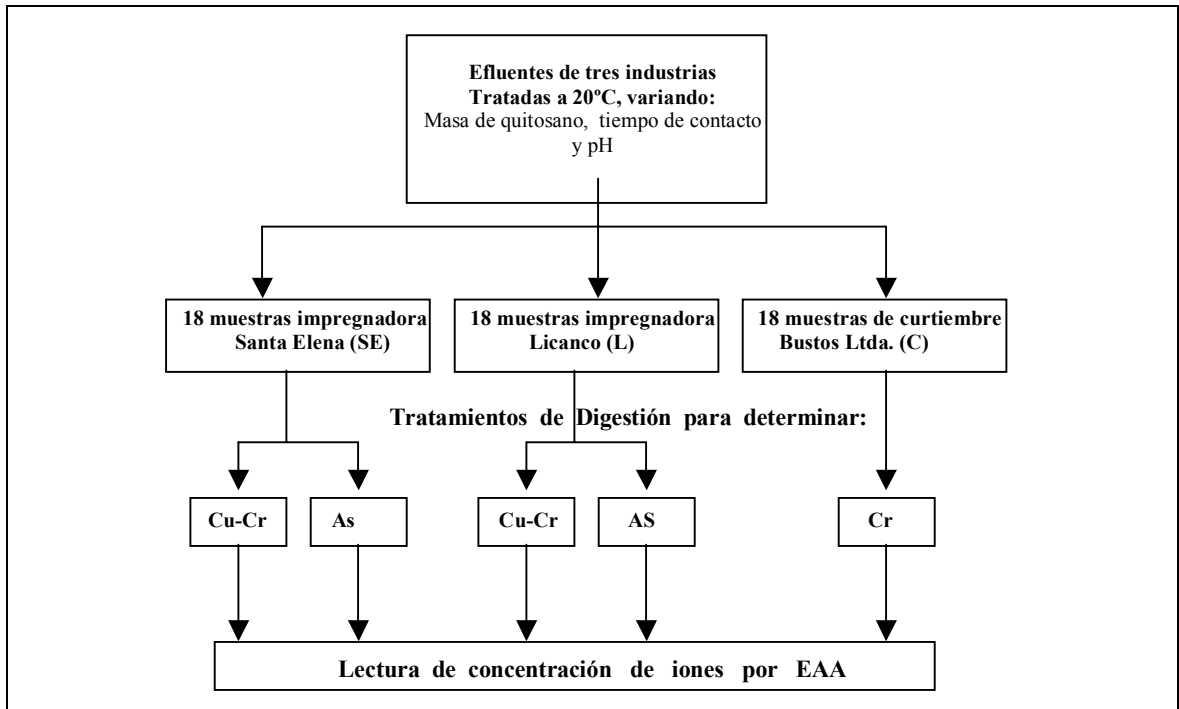


FIGURA 3.1: Esquema general del N° de muestras tratadas con quitosano

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CATASTRO DE INDUSTRIAS

Se seleccionó dos tipos de industrias de la Novena Región, que eliminan metales pesados, estas son impregnadoras de madera, que utilizan en su proceso de impregnación un producto químico llamado CCA, después del proceso de impregnación se eliminan restos de este líquido con altas concentraciones de cobre, cromo y arsénico, y curtiembres, las que usan sulfato de cromo (III).

A través de diferentes medios como guías telefónicas, paginas amarillas y colaboración de CONAMA IX región, se logró contabilizar un total de 2 curtiembres y 9 impregnadoras; se hizo contacto con ellas visitando algunas en terreno para constatar el proceso en sí y las vías de eliminación de sus residuos.

4.1.a Apreciación General de las industrias.

“Curtiembre Bustos Ltda.” es una industria ubicada a orillas del río Cautín, en la Ciudad de Temuco, su infraestructura es muy rudimentaria, sin grandes tecnologías y de aspecto un poco deplorable, existe constantemente un olor a descomposición en toda la instalación. El baño de las pieles con sulfato de cromo se realiza en un gran tambor de madera, cuya solución se utiliza unas 3 veces, luego es descargada hacia el alcantarillado de la propia empresa el cual consiste en una pequeña fosa que tiene una salida hacia el río Cautín. Antes de su descarga hasta el curso de agua, los residuos sólo son sometidos a un tratamiento de dilución y pasan por una rejilla en mal estado, logrando ésta detener algunos residuos sólidos, como papeles, bolsas, pedazos de cueros y algunas grasas.

En el caso de las impregnadoras, una de ellas; “Impregnadora Licanco” está ubicada en la ciudad de Temuco, comuna de “Padre Las Casas”. La otra “Forestal Santa Elena” está ubicada en las afueras de la localidad de Labranza camino a Nueva Imperial. En ambos casos existe una buena infraestructura, los autoclaves son modernos, y aparentemente no existiría un problema grave de contaminación.; sin embargo, se pudo constatar que existen fugas del líquido de impregnación en válvulas, llaves, intersecciones del equipo, por lo que en la tierra pueden verse muchas manchas oscuras debido a estos derrames a demás cuando volumen del líquido después del proceso es pequeño y ya ha sido utilizado varias veces es arrojado libremente en la tierra, contaminado el suelo y eventualmente por lixiviación contaminar irreversiblemente las napas subterráneas y los cursos de aguas superficiales.

4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Cu(II) Y Cr(III)

Para estudiar la cinética de adsorción de cromo y cobre se realizó el experimento indicado en el punto 3.3.d; de los datos experimentales se construyen las curvas o isotermas de adsorción de ambos elementos.

Las concentraciones de cada ión que permanece en solución después del tratamiento se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Concentración de cobre y cromo en soluciones estándares tratadas con 0.1 g de quitosano, obtenidas por EAA.

Conc. sol. Estándar*(ppm)	1000	500	300	100	50	10
Conc.ión(ppm)						
Cobre	520	58	28	0.58	0	0
Cromo	816	317	144	43	10.6	0

* pH = 3.5, tiempo de contacto: 12 horas Se observa en la tabla que ha medida que las concentraciones de las soluciones estándares son mas bajas, la adsorción de los iones es mas completa. En el caso del cobre la retención es de un 100% en la solución 5 que corresponde a una concentración de 50 ppm mientras que la retención de cromo es total en la solución 6, la cual tenía una concentración inicial de 10ppm. En todas las soluciones la adsorción Cu(II) es más eficiente que la adsorción de Cr(III). Sin embargo, teóricamente debería ser mayor la adsorción de cobre que la de cromo teniendo en cuenta el concepto de ácidos y bases duros y blandos. Las especies duras tienden a combinarse entre sí. La interacción duro-duro o blando-blando conduce a especies más estables (la solapación de orbitales sería mayor, el enlace sería más fuerte) que las resultantes de interacciones duro-blando o blando-duro. El Cr(III) es un ácido duro de tamaño pequeño y alta carga, de baja polarizabilidad, en cambio el Cu(II) es un ácido blando que tiene gran tamaño, pequeña carga y mayor polarizabilidad, como el grupo amino es una base dura debería ser más selectiva la interacción con Cr (II) que con Cu(II), ya que el complejo es más estable.

Los resultados obtenidos podrían explicarse entonces a través de la estructura de ambos complejos, el Cu (II), forma complejos tetraédricos, mientras que el cromo forma

complejos octaédricos, por lo tanto, para cubrir los sitios activos del complejo, se necesitaría una mayor cantidad de cationes de cobre, que de cromo.

De las isothermas se podrá determinar el tipo de adsorción que experimentan los iones metálicos (cobre y cromo). Para ello se representa gráficamente la cantidad de ión adsorbido; q (mol/g), frente a la concentración de equilibrio del ión; C_{eq} (mol/l).

q y C_{eq} deben tener unidades de (mol/l), las trabajadas fueron en unidades de mg/l, se transformaron dividiendo la concentración de trabajo por el peso atómico de cada elemento y convirtiendo los miligramos a gramos.

Los valores de concentración inicial y de equilibrio de las soluciones de cobre y cromo en mol/l se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Concentraciones iniciales y de equilibrio de las soluciones estándares de cobre y cromo.

COBRE		CROMO	
C_i (mol/l)	C_{eq} (mol/l)	C_i (mol/l)	C_{eq} (mol/l)
0.034	0.018	0.042	0.034
0.017	0.01	0.021	0.013
0.010	0.00096	0.012	0.006
0.003	0.00002	0.0042	0.0018
0.0017	0	0.0021	0.00044
0.00034	0	0.00042	0

Con estos datos se calculó q a partir de la ecuación (2).

Por ejemplo, el primer valor de q para el caso de la isoterma de adsorción del cobre se calculó de la siguiente forma:

$$q = \frac{(0.034 \text{ mol/l} - 0.018 \text{ mol/l})}{0.1 \text{ g}} * 0.05 \text{ l} = 0.08 \text{ mol/g}$$

Así, es posible construir una tabla de valores de q v/s C_{eq} . En la tabla 5 y 6 se presentan los valores de estos parámetros para cobre y cromo respectivamente.

Tabla 5: Valores de q y C_{eq} para la adsorción de cobre sobre quitosano.

solución	A	a	b	c	d	e
q (mol/g)	0.008	0.0075	0.0045	0.0015	0.00085	0.00017
C_{eq} (mol/l)	0.018	0.002	0.00096	0.00002	0	0

Tabla 6: Valores de q y C_{eq} para la adsorción de cromo sobre quitosano.

solución	B	a	b	c	d	e
q (mol/g)	0.004	0.0039	0.003	0.0012	0.00083	0.00021
C_{eq} (mol/l)	0.034	0.013	0.006	0.0018	0.00044	0

Las figuras 4.1(a) y 4.2(a) muestran las isothermas de adsorción de Cu(II) y Cr(III) respectivamente. Para ambos casos las isothermas resultan ser de tipo I. Este resultado permite suponer que la interacción entre el adsorbato (ión metálico) y el adsorbente (quitosano) es de tipo químico, es decir, corresponde a una quimisorción. Esto implica además, que la adsorción se limita a una única capa de adsorbato (monocapa).¹⁹

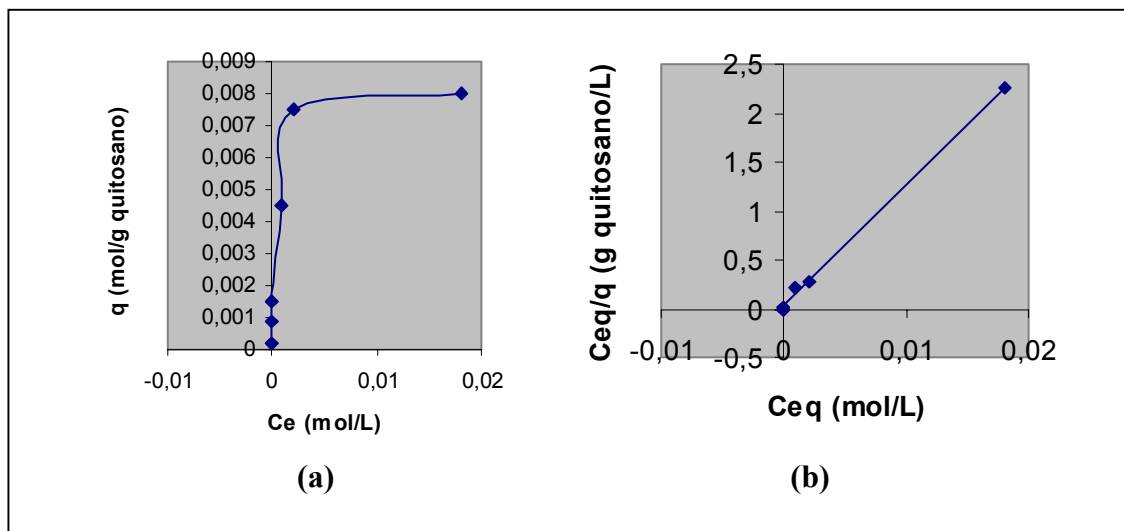


FIGURA 4.1: Adsorción de Cu (II) sobre quitosano a pH=3.5, (a) Isoterma de Langmuir. (b) Gráfica de C_e/q v/s C_{eq} .

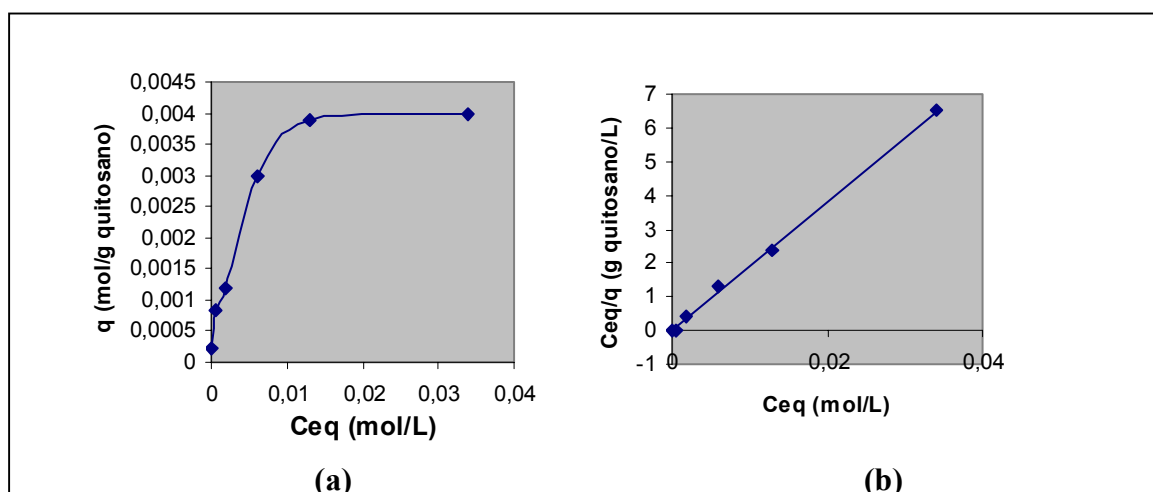


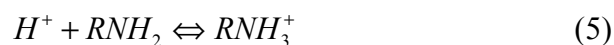
FIGURA 4.2: Adsorción de Cr (III) sobre quitosano a pH=3.5, (a) Isoterma de Langmuir. (b) Gráfica de C_{eq}/q v/s C_{eq} .

Puesto que el Cu(II) y el Cr(III) son metales de transición, es razonable suponer que la adsorción se debe principalmente a que existe coordinación entre el metal y el grupo amino (NH_2) presente en el quitosano que posee electrones donantes.

Dado que el quitosano es un polímero los equilibrios de formación serán:



Sin embargo, el grupo amino del quitosano también reacciona con el H^+ , según la siguiente reacción:



Por lo que ambas reacciones, 3 y 5 en el caso del cobre y 4 y 5 en el caso del cromo, deben competir durante la adsorción.²⁰

En ambos casos de quimisorción, al tratarse de una adsorción monocapa, la gráfica tiende asintóticamente a un límite, correspondiente a q_{max} , llamado límite de adsorción, el cual es independiente de la concentración.

Matemáticamente el proceso de adsorción puede representarse a través de las isothermas empíricas de adsorción descritas por los modelos de Langmuir y Freundlich, según las siguientes expresiones:

$$\text{Modelo de Langmuir} \quad q = \frac{q_{max} * b * C_{eq}}{1 + b * C_{eq}} \quad (6)$$

Modelo de Freundlich

$$q = k_F * C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

Donde, q es la cantidad de ion adsorbido (mol/g), C_{eq} es la concentración de equilibrio del ión (mg/L), b es la constante de equilibrio de adsorción (l/mol), q_{max} es la capacidad máxima de adsorción por la monocapa (mol/g), k_F (mol^{1-1/n}g⁻¹L^{1/n}) y n (adimensional) representan los coeficientes de Freundlich.

La expresión (6) puede arreglarse como:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{C_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{b * q_{max}} \quad (8)$$

Si el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, la gráfica del cociente C_{eq}/q como función de la concentración de equilibrio C_{eq} debe dar una línea recta de pendiente $1/q_{max}$ y ordenada al origen $1/b * q_{max}$.²¹

Dado que las gráficas de las figuras 4.1(b) y 4.2(b), tienden a una línea recta, se puede afirmar que la adsorción de cobre y cromo usando quitosano sigue el comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, en donde de la regresión lineal de los datos se obtienen los valores de q_{max} y b para cobre y cromo registrados en la tabla 7

Tabla 7: Parámetros de las isotermas de adsorción de cobre y cromo usando quitosano

Iones adsorbidos	Constantes de langmuir		
	q_{max} (mol/L)	b (L/mol)	R^2
Cu^{2+}	0.008	5186.72	0.9985
Cr^{3+}	0.005	7017.54	0.9984

4.3 RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS EN EFLUENTES ESTUDIADOS.

Las siguientes tablas indican las concentraciones de iones obtenidas por EAA tanto iniciales como después del tratamiento con quitosano.

Tabla 8: Concentración inicial de metales presentes en los efluentes.

industria	Iones (ppm)		
	Cromo(III)	Cobre(II)	Arsénico(II)
Curtiembre	1058.5	–	–
Santa Elena	2237.7	1525.6	1558
Licanco	1958.5	1253.9	791

Tabla 9: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Curtiembre Bustos”

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	217ppm	211ppm	56.1ppm	50.1ppm	48.7ppm	47.5ppm
3.5	124ppm	121ppm	14.4ppm	12.0ppm	14.1ppm	10.8ppm

Tabla 10: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	899ppm	890ppm	657ppm	636ppm	608ppm	631ppm
3.5	291ppm	288ppm	173ppm	167ppm	155ppm	149ppm

Tabla 11: Concentración final de cobre, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	194ppm	184ppm	111ppm	104ppm	79.3ppm	72.9ppm
3.5	59.7ppm	51.2ppm	38.2ppm	38.0ppm	36.7ppm	37.7ppm

Tabla 12: Concentración final de Arsénico, en la muestra del efluente líquido de “Forestal Santa Elena”.

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	112ppm	106ppm	83.2ppm	78.9ppm	77.7ppm	78.9ppm
3.5	53.5ppm	51.3ppm	42.8ppm	9.8ppm	42.3ppm	38.2

Tabla 13: Concentración final de cromo, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”.

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	536ppm	518ppm	300ppm	278ppm	231ppm	230ppm
3.5	200ppm	187ppm	114ppm	107ppm	103ppm	99.7ppm

Tabla 14: Concentración final de cobre, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”.

g quitosano pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	127ppm	115ppm	81.7ppm	62.1ppm	60.3ppm	55.5ppm
3.5	43.1ppm	39.4ppm	29.6ppm	28.1ppm	25.3ppm	23.8ppm

Tabla 15: Concentración final de arsénico, en la muestra del efluente líquido de “Impregnadora Licanco”

g quitosano \ pH	0.1		0.3		0.5	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
2.0	102ppm	97.7ppm	68.5ppm	66.0ppm	68.1ppm	63.9ppm
3.5	43.2ppm	41.6ppm	26.3ppm	25.8ppm	25.9ppm	25.1ppm

Con el objetivo de visualizar mas claramente los datos obtenidos por espectroscopia de absorción atómica en las figuras 4.3 a 4.9 se presentan gráficos de barras, a través de los cuales se compara la eficiencia de adsorción del quitosano al variar los parámetros de pH, tiempo de contacto y cantidad de polímero usado.

➤ **ADSORCIÓN DE CROMO EN LA MUESTRA DE “CURTIEMBRE BUSTOS”**

Al observar la figura 4.3, es posible deducir que la remoción de cromo de la muestra de agua residual de la curtiembre utilizando quitosano, resultó ser bastante efectiva, puesto que, en las condiciones más optimas; pH= 3.5, 0.5 g de quitosano y 24 horas, se logró disminuir la concentración de cromo desde 1058.5 ppm a 10.8 ppm.

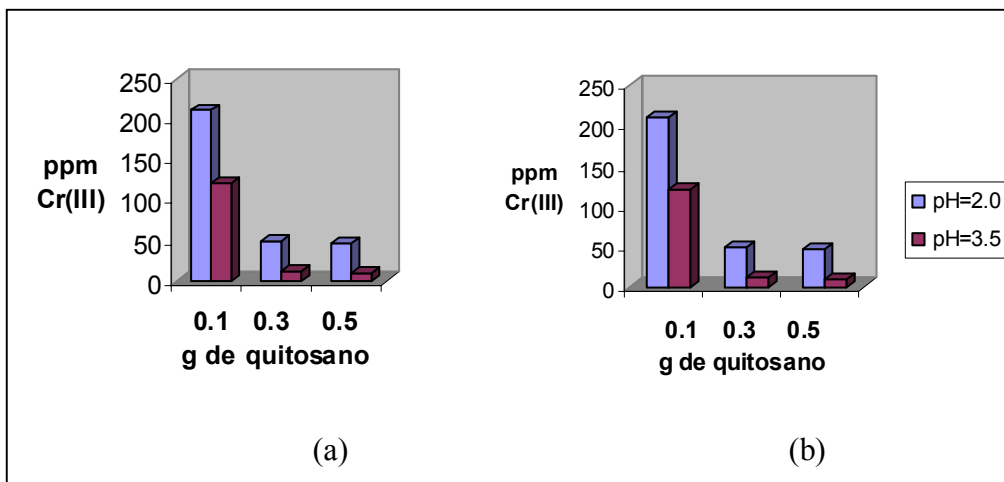


FIGURA 4.3. Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de una curtiembre, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

En la figura 4.3, se observa que a medida que aumenta la cantidad de quitosano, aumenta la eficacia del proceso de adsorción, sin embargo, este aumento (de adsorción) es más significativo al aumentar de 0.1 a 0.3 gramos de quitosano, que al aumentar de 0.3 a 0.5 gramos, donde la diferencia de cromo removido es muy leve. En cuanto al tiempo de contacto de la muestra con el quitosano, entre 12 y 24 horas la diferencia de adsorción no es significativa, ya que al aumentar este tiempo al doble, la concentración de cromo presente en la muestra disminuye levemente, observándose que las figuras 4.3(a) y 4.3(b) son casi idénticas. De lo anterior podemos ver que la variable más determinante en el proceso es el pH, pues claramente se observa que la adsorción de cromo es más eficiente, a pH 3.5 que a pH 2.0, esto último sería concordante, ya que, al aumentar la concentración de iones H_3O^+ en solución, se favorece el equilibrio hacia la protonación del quitosano disminuyendo así la interacción ión-quitosano a través del grupo amino del quitosano

➤ ADSORCIÓN SIMULTANEA DE CROMO COBRE Y ARSÉNICO EN LAS MUESTRAS DE LAS INDUSTRIAS QUE IMPREGNAN MADERA.

La disminución de la concentración de estos tres metales (cobre, cromo y arsénico) en las muestras de efluentes de las impregnadoras en estudio, sigue la misma tendencia que la observada en la reducción de cromo en la muestra de la curtiembre, como puede observarse en las figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9.

En el caso del efluente de la impregnadora “Santa Elena”, la concentración inicial de los iones metálicos presentes en la muestra fue la siguiente: Cr(III)=2237.7 ppm, Cu(II)=1525.64 ppm y As(III)=1058 ppm, lográndose reducir en aproximadamente un 93% la concentración de cromo, un 97% la concentración de Cu y un 96% la concentración de arsénico, después del tratamiento con quitosano, cuando el pH de la solución se ajustó a 3.5, la cantidad de polímero (quitosano) agregado fue de 0.5 gramos y el tiempo de contacto fue de 24 horas, en el caso del cobre en que la máxima adsorción se registró a las 12 horas, lo que puede atribuirse a una mala manipulación por parte del analista al preparar el experimento, no obstante, no se refleja un error grave, ya que, en ambos casos la concentración final de cobre varía muy poco en los dos experimentos, como se aprecia podemos al comparar las gráficas (a) y (b) de la figura 4.4, por lo que puede considerarse un valor real. Otra causa por la cual la adsorción de cobre disminuye a las 24 horas puede deberse a que en este tiempo el quitosano ya está saturado, por lo tanto comienza la desorción del ión metálico, sin embargo, esta opción no es tan clara puesto que bajo las mismas condiciones experimentales y agregando menor masa de quitosano, no se observa esta situación, existiendo una menor superficie de contacto, la

desorción comenzaría en un tiempo menor, no obstante la adsorción de cobre es mayor a las 24 horas que a las 12 horas de contacto.

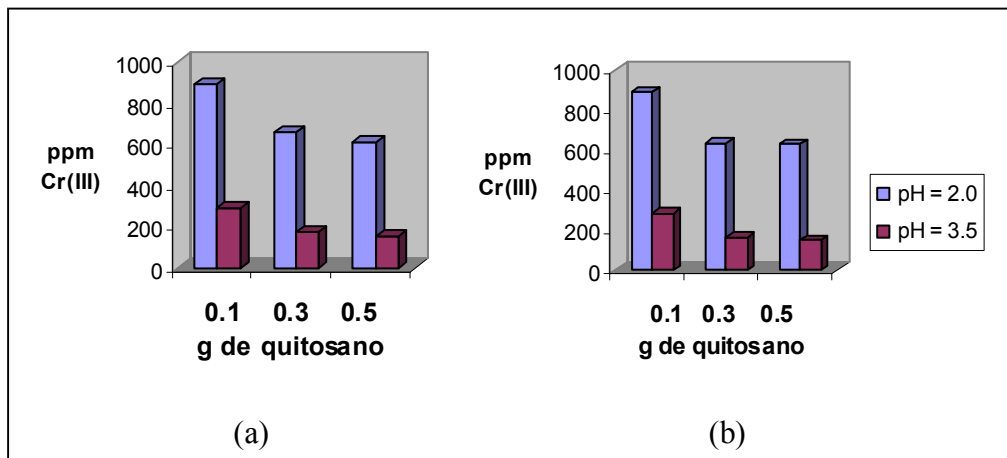


FIGURA 4.4. Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

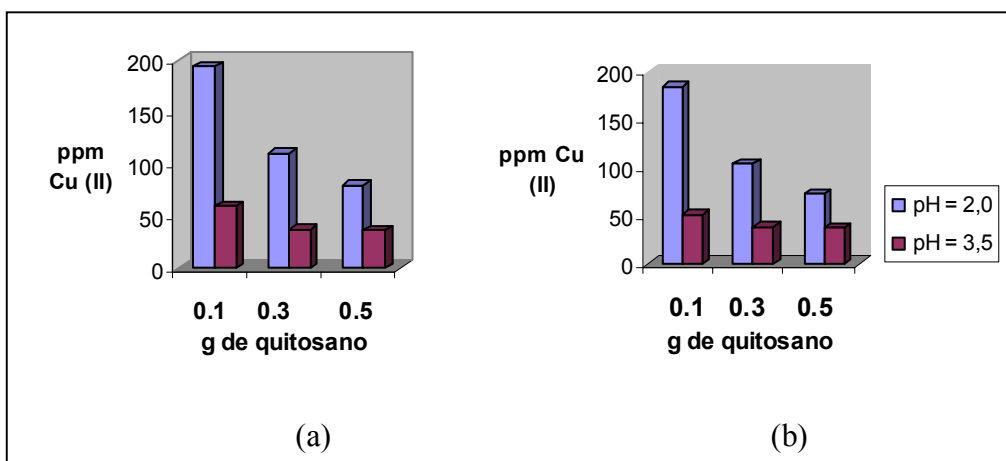


FIGURA 4.5. Representación gráfica, de la adsorción de Cu(II) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

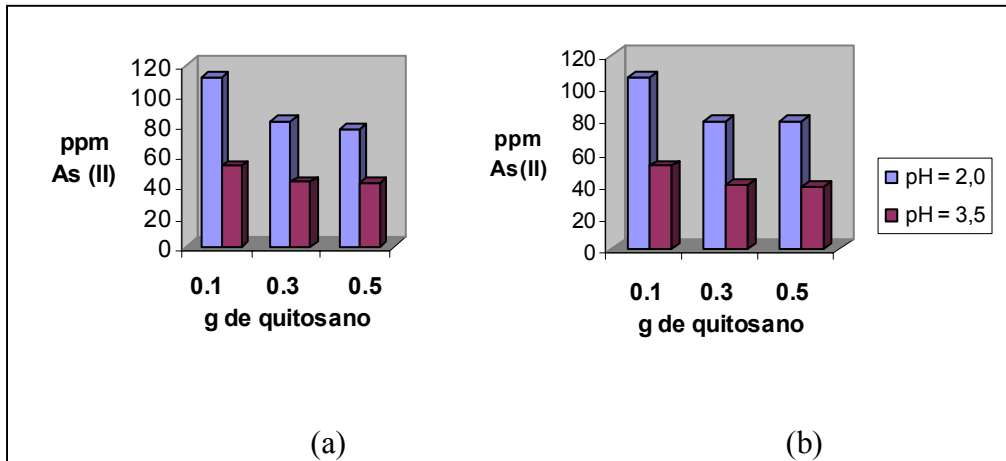


FIGURA 4.6. Representación gráfica, de la adsorción de As(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Santa Elena”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

De las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 que corresponden a la adsorción de metales con quitosano de la muestra del efluente de la “Impregnadora Licanco” se observa que los mejores resultados de disminución de la concentración de los iones Cu^{2+} , Cr^{3+} y As^{3+} se obtuvieron en el experimento, cuyas condiciones fueron: pH 3.5, masa de quitosano 0.5 gramos y tiempo de contacto 24 horas. Bajo estas condiciones se logró reducir en aproximadamente un 95% la concentración de cromo, un 98% la concentración de Cu y un 97% la concentración de arsénico.

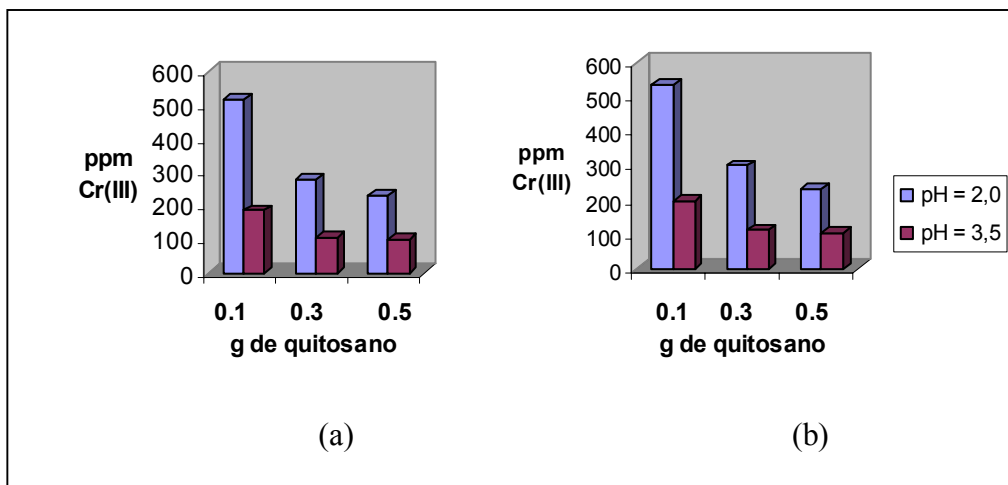


FIGURA 4.7. Representación gráfica, de la adsorción de Cr(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

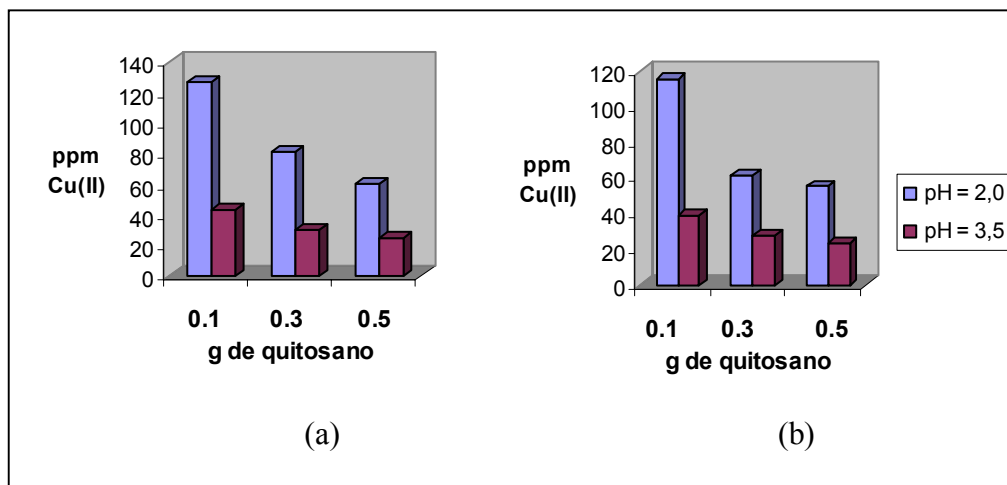


FIGURA 4.8. Representación gráfica, de la adsorción de Cu(II) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

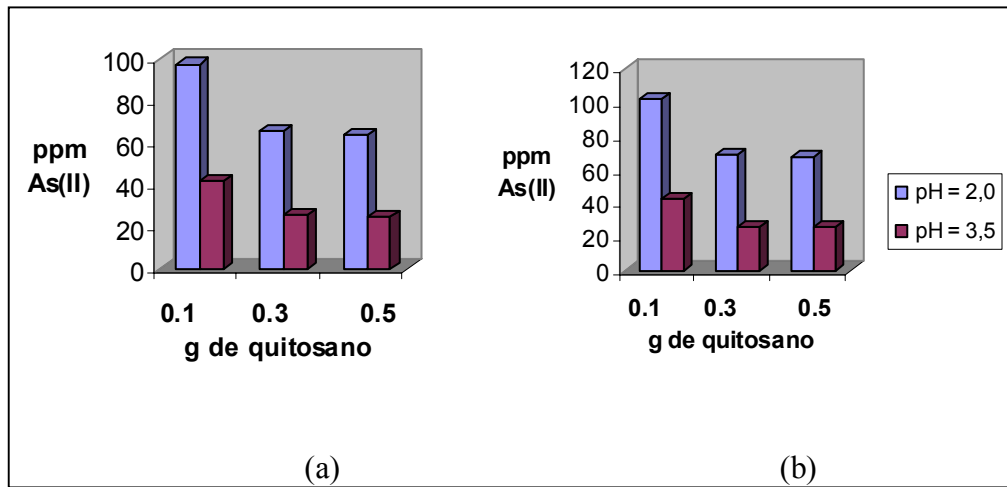


FIGURA 4.9. Representación gráfica, de la adsorción de As(III) con quitosano en la muestra del RIL de impregnadora “Licanco”, (a) tiempo de contacto 12 hrs. (b) tiempo de contacto 24hrs.

Al igual que en el caso de la muestra de la curtiembre, en las muestras de las impregnadoras el proceso de adsorción fue más efectivo a pH 3.5 que a pH 2.0.

En general, en todos los experimentos realizados, el quitosano resultó tener una gran efectividad para remover los iones desde los efluentes industriales. En el caso de la remoción de cromo en las muestras (Santa Elena, Licanco y curtiembre) el mejor resultado se obtuvo en la muestra de la curtiembre, ya que se logró remover casi el 99% del metal (cromo). En las muestras de las dos impregnadoras (Licanco y Santa Elena) también se logró una buena efectividad en la remoción de cromo, no obstante esta fue menor que en la curtiembre, pues existen en solución otros dos iones metálicos (cobre y arsénico) que compiten con el ion Cr^{3+} para coordinarse al grupo amino del quitosano.

4.4 PROYECCIONES Y ESTUDIOS A FUTURO.

A pesar de que se obtuvieron excelentes resultados de la efectividad del quitosano, es importante seguir experimentando con este polímero, ya que, esta eficiencia puede ser mejorada al realizar una modificación en su estructura, como por ejemplo: cuaternización, formación de policomplejos, elaboración de hidrogeles y membranas, etc.

Además la investigación realizada se desarrolló en base a pruebas de laboratorio, por lo que significa un primer paso a procesos de flujo en investigaciones futuras donde se trabaje, en plantas de tratamiento de aguas residuales o en el diseño e implementación de estas.

5 CONCLUSIONES

- El quitosano es un buen adsorbente de iones de cobre y cromo, pues los valores de capacidad máxima de adsorción del quitosano fueron iguales a 0.008 mol/l para el caso del cobre y 0.004 mol/l para el caso del cromo.
- En el proceso de adsorción de metales sobre quitosano se forman enlaces químicos debido a la coordinación que existe entre los iones metálicos y el grupo amino (NH_2) del quitosano, por lo tanto se trata de un proceso de quimiadsorción en donde la adsorción es monocapa, ajustándose a las isothermas de tipo I.
- Trabajando con muestras reales de efluentes industriales que contienen metales pesados se encontró una forma eficiente y económica para remover Cr^{3+} presente en las aguas residuales de curtiembres, además de Cu^{2+} y As^{3+} presentes en aguas residuales de industrias impregnadoras de madera. El quitosano, es un polímero natural que se extrae de la quitina la cual es muy abundante en la naturaleza, este polímero está disponible en el mercado y tiene un bajo costo, remueve eficientemente dichos iones (cobre, cromo y arsénico) debido a su gran capacidad de adsorción. La máxima remoción se presenta a valores de pH de 3.5 y con una relación masa volumen entre 0.002-0.01 g/cm^3 , obteniéndose resultados óptimos con tiempos de contacto entre 12-24 horas. Esto ocurre entre 20-25°C, temperatura a la cual se encuentran generalmente los efluentes de las industrias que se estudiaron.

6 BIBLIOGRAFÍA

- 1 www.portal_ambiental.tripod.com/index80.html 18k
- 2 www.infoforhealt.org/pr/prs/sm14/sm14chap4_1.shtml 15k.
- 3 www.udec.cl/udt/TecnologíaDeMateriales/ImpregnaciónDeMaderas/ImpregnaciónDeMaderas.html.
- 4 www.users.copetel.com.ar/impregsur/CCA-C.html 6k.
- 5 P.J. van Vimmeren, *Das Leder*, **1972**, 23, 201.
- 6 www.cueronet.com/técnicadelcuero.htm.
- 7 www.cepis.ops.oms.org/eswww/fulltext/repind60/cce/cce.html#posib.
- 8 www.kennedy.edu.ar/Givt/investi98.htm 13k.
- 9 ,
- 10 Flores J. A., L y M., Tapia N., y Maldonado H. *Revista de Química*, **2003**, 4, 7.
- 11 Anderson R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 686.

- 12 Flores vasquez J., *Revista de Química*, **2001**, 2, 4.
- 13 Lárez Velásquez C., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2003**, 4, 91.
- 14 Muzarelli R., *Chitin*, Editorial Pergamon Press., Primera Edición, **1974**, 2.
- 15 Taboada E., Cabrera G. and Cárdenas G. *International. Journal Chilean Chemical*.
2002, 48, 7.
- 16 Muzzarelli Ricardo A., *Analytical Chemical Acta*, **1971**, 54, 133.
- 17 Wan Ngah W., *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 67, 1067
- 18 Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng and Ruey Shin Juang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38,
270.
- 19 De Boer J.H., *The dinamical carácter of adsorption*, Clarendon press, Oxfor, **1953**,
31.
- 20 Cárdenas G., Parra O., Taboada E., *International Journal of Biological
Macromolecules*, **2001**, 28. 167
- 21 Castellan Gilbert W., *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, S.A.,
México D.F., **1974**, 428-430.

- 22 Kirk, R.; Othmer, D.; Scott, J.; Standen, A.; *Enciclopedia de Tecnología Química*,
unión Tipográfica editorial Hispano-Americana, México, **1960**, vol.13, 426.
- 23 Macossay, J.; Nakamatsu, J.; Da Silva, R.; *Revista de Química* de la Pontificia
Universidad Católica del Perú, **1998**, 12(2), 43-52.

7 ANEXOS

ANEXO 1. SINTESIS DE QUITINA Y QUITOSANO

Aunque la quitina se distribuye extensamente en naturaleza, nunca se encuentra en su forma pura. La quitina en su estado natural se asocia firmemente a las proteínas, a los lípidos, a los pigmentos y a los depósitos del calcio. Así necesita ser purificada antes de que ésta dé cualquier uso comercial. Actualmente, la purificación de la quitina consiste en dos pasos principales:

- Desmineralización: retiro de minerales con el ácido diluido o los agentes quelantes
- Desproteínación: separación de la proteína con el álcali diluido.

Estos pasos se pueden realizar en cualquier orden. Sin embargo, si la recuperación de proteína es de interés, el paso de desproteínación debe ser realizado primero. De esta manera, se maximiza la producción y la calidad de la proteína. Después de los pasos de desmineralización y de desproteínación, el producto puede ser decolorado quitando los pigmentos presentes con el peróxido de acetona o de hidrógeno. Este paso no es esencial pues depende de la especificación del producto final requerido²² Los dos métodos principales, es decir método químico y biológico, usado para fabricar la quitina se discuten a continuación.

☞ **Método Químico**

La desmineralización es lograda por la extracción de las cáscaras con ácido clorhídrico diluido, a temperatura ambiente. En esta reacción, el carbonato de calcio, reacciona con HCl formando cloruro de calcio (CaCl_2) y dióxido de carbono (CO_2). El proceso de la desmineralización debe tomar solamente entre 2 a 3 horas cuando está realizado con la agitación apropiada. Los estudios realizados han demostrado que el grado de desmineralización depende de la concentración del ácido usada. En general la cantidad de ácido usada debe ser estequiométricamente igual, o mayor que a todos los minerales presentes en las cáscaras para asegurar la reacción completa.

La proteína es extraída de cáscaras tratando la cáscara con hidróxido de sodio diluido NaOH, a temperaturas elevadas entre 65 y 100°C, el tiempo de reacción se extiende generalmente a partir 0,5 a 6 horas dependiendo del métodos de preparación. El tratamiento alcalino prolongado bajo condiciones severas causa la despolimerización y la desacetilación, la despolimerización afectará la viscosidad del producto final y por lo tanto debe ser evitado.

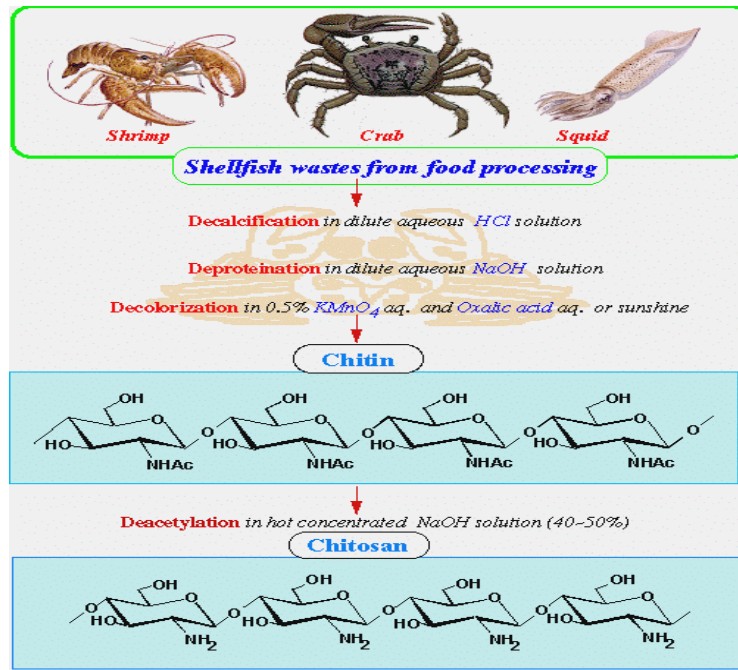


FIGURA 7.4: Esquema general para la producción de la quitina y quitosano

☞ Método biológico

El interés cada vez mayor de encontrar métodos alternativos para la extracción de quitina, que maximicen la utilización de los desechos (cáscaras) y al mismo tiempo que sea ambientalmente amistoso, ha causado el uso de enzimas proteolíticas de las bacterias para el retiro de la proteína de la fracción rica de la quitina. Alternativamente, Pasillo y De Silva han propuesto un método simple de acidificación por la fermentación del ácido láctico como método de preservar los crustáceos. Este procedimiento conduce a una fracción de licor que sea rica en proteínas y minerales y a una fracción sólida de la

quitina.

El ácido láctico es producido por la interrupción de la fuente del carbohidrato por lo tanto que crea una condición baja de pH que suprime el crecimiento de los organismos de los desperdicios. El componente del carbonato del calcio en la fracción de la quitina entonces se quita con la reacción con el ácido láctico, dando por resultado la formación del lactato del calcio. Esta reacción es análoga al paso de la desmineralización en el método químico usado para la recuperación de la quitina²³.