

09TCam - REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO QUITOSANO RETICULADO, OBTENIDO A PARTIR DE RESIDUOS DE CRUSTÁCEOS

DIMA J. B.^{1,2}; SEQUEIROS C.²; ZARITZKY N. E.^{1,3*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA - CONICET- UNLP).Calle 47 y 116 La Plata (1900) Argentina

² Centro Nacional Patagónico (CONICET-CENPAT). Argentina

³ Depto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. Argentina

*E- mail: zaritzkynoemi@gmail.com

RESUMEN

Se obtuvieron micropartículas de quitosano (MQS) a partir del quitosano (QS) extraído de exoesqueletos de langostinos desechados por la industria de crustáceos de la ciudad de Puerto Madryn (Chubut). Previamente el quitosano se caracterizó determinando el grado de desacetilación por valoración potenciométrica y por espectroscopia infrarroja (FTIR); su peso molecular (Mv) se obtuvo mediante mediciones de viscosidad intrínseca. Las micropartículas de quitosano fueron sintetizadas por gelificación iónica del quitosano con tripolifosfato de sodio (TPP) y caracterizadas según su tamaño y distribución. El grado de desacetilación del quitosano fue de 90,2% y el Mv fue de 2×10^5 Da. Las micropartículas de quitosano reticuladas con TPP resultaron de un diámetro medio de 101nm para una relación QS-TPP de 1,25g/L-1,5g/L.

Se estudió la eficacia del quitosano y las micropartículas reticuladas en la remoción de cromo hexavalente Cr(VI) en soluciones acuosas a diferentes pH, tiempos de contacto y concentraciones de Cr(VI). Se determinaron las isothermas de equilibrio y las cinéticas de adsorción. La isoterma de equilibrio de Langmuir y la cinética de adsorción de pseudo segundo orden, fueron las que mejores se ajustaron a los datos experimentales. Las MQS fueron más estables y eficaces a pH <3 debido al proceso de reticulación.

1. INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria se enfrenta al reto de optimizar la gestión y el tratamiento de los residuos que se generan durante el procesamiento industrial. Los desembarcos de crustáceos en Argentina representan varios miles de toneladas anuales siendo la ciudad de Puerto Madryn (Patagonia-Argentina) uno de los principales puertos de desembarco (SAGyP, 2013); con cerca de 45000t/año (2013). El mayor porcentaje de captura corresponde al langostino, seguido por la centolla, el camarón y los cangrejos. En el procesamiento de dichas especies, para el aprovechamiento del músculo comestible, se generan residuos sólidos de difícil disposición (exoesqueletos), que se acumulan en basurales constituyendo un contaminante ambiental. En la industrialización de la carne del langostino, el exoesqueleto restante de la remoción de carne y vísceras, representa entre un 35% y 50% de su peso total. Estos residuos tienen una composición rica en quitina, de la que se obtienen derivados de gran interés como el quitosano, que presenta diversas aplicaciones industriales. El quitosano puede prepararse líquido, en escamas, en polvo o formando micropartículas (MQS), dependiendo de su utilización.

En los últimos años las MQS están siendo investigadas en diferentes áreas científicas, ya sea como portadoras de fármacos, para mejorar la asimilación de los mismos

(Rodríguez-Hamamura et al., 2010), como sistema para liberación de proteínas, mostrando una excelente capacidad de atrapamiento (Grenha et al., 2005), como agente antibacteriano (Wei et al., 2009) o como adsorbente de metales (Liu et al., 2009).

Los metales como contaminantes de cursos de agua pueden provenir de efluentes urbanos o industriales. El cromo y dicromato tienen muchas aplicaciones industriales, y se utilizan en la industria textil, la galvanoplastia, curtido de cuero, pinturas, pigmentos y metalurgia (Bhatnagar y Sillanpää, 2009). El cromo es un metal potencialmente tóxico para los seres humanos, ya que es cancerígeno. El Cr (III) y Cr (VI) son los estados de oxidación del cromo más estables. El Cr (VI) es tóxico para los sistemas vivos y se debe retirar de las aguas residuales antes de que pueda ser descargada (Hená, 2010). El límite permitido para el cromo hexavalente en las aguas residuales industriales es de 0,1 mg/L (Hena, 2010). En Argentina las normas de descarga de aguas residuales establece un límite máximo permisible de 0,2 mg/L en los cursos de agua superficiales (Autoridad del Agua, 2003).

Para su remoción, el proceso de adsorción se considera una de las técnicas más adecuadas, debido a su alta eficiencia y menor costo (Hena, 2010). Se ha estudiado la adsorción utilizando compuestos extraídos de organismos vivos, que son abundantes y biodegradables. Entre estos se encuentran el quitosano, que se extrae del residuo generado por la industria procesadora de crustáceos y que ha demostrado remover eficazmente metales como cromo, cobre, mercurio y plomo, entre otros (Schumul et al., 2001; Liu et al., 2009). Sin embargo, el quitosano resulta inestable a bajos pH (Laus et al., 2010). Las modificaciones químicas del quitosano son adecuadas para evitar su disolución en medios ácidos; de esta manera, las cadenas de quitosano pueden ser químicamente reticuladas con tripolisfosfato de sodio y conducir a matrices estables (Calvo et al., 1997).

El objetivo del presente trabajo fue: a) desarrollar micropartículas de quitosano, utilizando la técnica de gelificación iónica, a partir del quitosano extraído de residuos de exosqueletos de la industria de langostino; b) caracterizar el tamaño y distribución de las partículas obtenidas; c) evaluar la eficacia de las MQS en la adsorción de Cr(VI).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Obtención y caracterización del quitosano

Exoesqueletos de langostinos patagónicos molidos, se despigmentaron con una mezcla de agua y acetona. Posteriormente, se descalcificaron con HCl 1,5M. Por último, se desproteinizaron con NaOH al 4,5%. El producto obtenido se lavó con abundante agua destilada, se secó en estufa por 24h obteniéndose quitina. La quitina fue tratada con NaOH al 50% a 120°C, luego fue filtrada y lavada con abundante agua destilada, se secó en estufa por 24h y se obtuvo quitosano (QS).

La determinación del grado de desacetilación del QS obtenido se realizó por valoración potenciométrica utilizando la técnica original descrita por Broussignac (1968) y por espectroscopía infrarroja (FTIR) (Equipo Bruker IFS 66). Se usó el método de correlación propuesto por Brugnerotto et al (2001), donde el grado de acetilación del QS se calcula a partir de la integración de bandas características de acuerdo a la Ecuación 1:

$$DD(\%) = 100 - [31,92 * (A(1320\text{cm}^{-1}) / A(1420\text{cm}^{-1})) - 12,20] \quad (1)$$

donde $A(1320\text{cm}^{-1})$ y $A(1420\text{cm}^{-1})$ son las absorbancias de los picos del espectro IR.

La evaluación del peso molecular viscosimétrico del QS se llevó a cabo mediante la técnica de viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro de Ostwald y la ecuación de Mark-Houwink-KuhnSakurada (MHKS).

$$[\eta] = k Mv^a \quad (2)$$

2.2 Producción de micropartículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato (TPP)

Debido a la toxicidad del glutaraldehído y otras moléculas orgánicas utilizadas en la síntesis de geles con uniones covalentes, se propuso la utilización de la técnica de gelificación iónica que utiliza TPP como agente reticulante. Las micropartículas de quitosano se prepararon tomando como base el procedimiento reportado por Calvo et al (1997). Para ello, se realizaron diversas pruebas con el fin de obtener el tamaño de las partículas en suspensión deseado, variando la concentración de quitosano y de TPP. Luego, bajo agitación magnética constante y a temperatura ambiente, se agregó gota a gota, con una jeringa insulínica, 1mL de solución acuosa de TPP a 3 mL de la solución quitosano. Las micropartículas se recolectaron por centrifugación a 10000rpm durante 20m. El tamaño de la partícula se determinó por espectroscopía de correlación de fotones utilizando un equipo DelsaTMNano C Instrument (Beckman Coulter) y por observación en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips X-L 30.

2.3 Aplicación de QS y MQS en la remoción de cromo hexavalente Cr (VI)

Se estudió la capacidad de adsorción del QS y las MQS para eliminar el Cr(VI) de aguas residuales. Los experimentos de adsorción se realizaron bajo diferentes condiciones de: concentración inicial de Cr (VI) (50 a 400 mg L), tiempos de contacto (30min, 1h, 2h, 3h), y pH (2-6). Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo utilizando 80mg de QS o 40mg de MQS en 50ml de volumen de Cr (VI). Todos los experimentos se llevaron a cabo en ensayos batch a 25°C, bajo agitación constante. Las concentraciones finales de Cr(VI) se determinaron por espectrometría de absorción atómica de llama (Instrumental Laboratorio IL457). La capacidad de adsorción de Cr(VI) en condiciones de equilibrio se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{w} \quad (3)$$

donde Q_e (mg/g) es la cantidad de iones metálicos adsorbidos, C_i y C_{eq} son las concentraciones de metal (mg/l) en la solución a tiempo cero y después del equilibrio, V (L) es el volumen de la solución y w es la masa (g) del adsorbente.

Para la descripción matemática de las relaciones de equilibrio de los iones de Cr(VI) en QS y MQS se utilizaron las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los análisis cinéticos se determinaron usando los modelos de pseudo primer y segundo orden y la ecuación de Elovich. Los parámetros de operación fueron: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, tiempo=3h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del quitosano obtenido

El rendimiento en quitina en función del peso del material triturado fue de 25,9%. El quitosano representó el 76,8% de la quitina inicial. El grado de desacetilación fue de 90,2% (por la técnica potenciometría) y de 88,6% (por FTIR). El peso molecular viscosimétrico (M_v) se determinó a partir de la Ec. (2) de MKHS utilizando los parámetros hallados por Rinaudo et al (1993); $K=0,082$ y $a=0,76$. M_v resultó de $2,39 \times 10^5$ Da.

3.2 Resultados de la obtención y caracterización de las MQS reticuladas con TPP

Las micropartículas se forman espontáneamente tras la incorporación de 1ml de la solución de TPP a 3ml de la solución ácida de QS. Un buen tamaño de partícula con una suspensión estable se encontró para una concentración final de 1-1,5g/L de TPP y 1,25 g/L de QS; a esta concentración, el tamaño medio de las MQS fue 101 nm ($P_{10}=88\text{nm}$; $P_{90}=145\text{nm}$) con una distribución de tamaño estrecha (índice de polidispersidad <1). El tamaño de las MQS determinados por el equipo Coulter Beckman (Fig. 1a) estuvo de acuerdo con el observado por microscopía SEM (Fig. 1b); dado que el diámetro medio de las MQS fue de 101nm, pueden considerarse como nanopartículas (Qu et al, 2013).

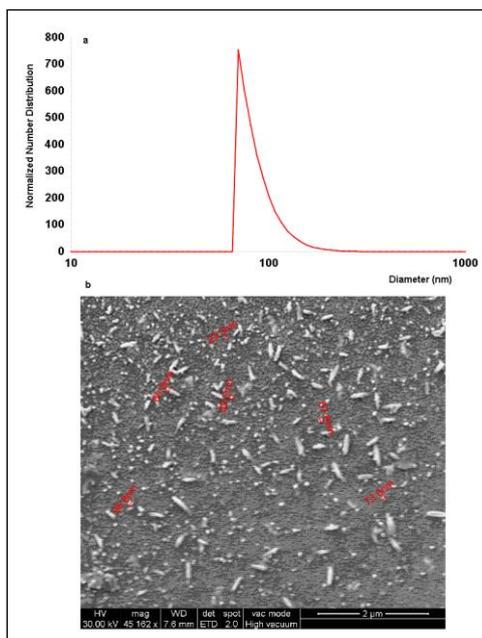


FIGURA 1. Distribución del tamaño de partícula (a) y micrografías de nanopartículas de quitosano (b) para una relación quitosano- TPP de 1,25 mg/ml:1,5mg/ml

La Figura 2 muestra los espectros FTIR de QS de exosqueleto de langostino y las MQS reticuladas con TPP. Las intensidades de banda $-\text{CONH}_2$ a 1650cm^{-1} y $-\text{NH}_2$ a 1598cm^{-1} , que se observan claramente en el quitosano, no son nítidas en el espectro IR de las MQS, y aparecen dos nuevas bandas características a 1635cm^{-1} y 1559cm^{-1} , que muestran que los grupos aminos fueron reticulados con las moléculas de TPP.

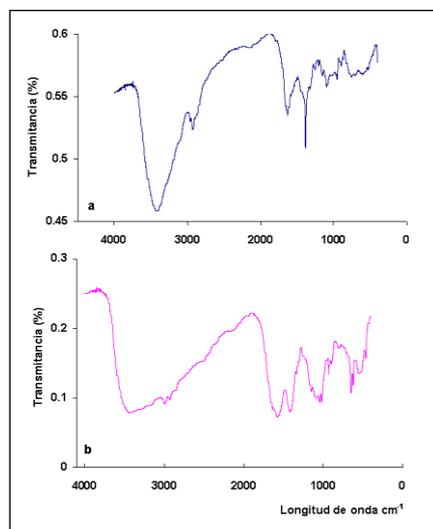


FIGURA 2. Espectros FTIR de: a- quitosano obtenido de langostinos (QS) y b- micropartículas reticuladas con TPP (MQS).

3.3 Resultados de la remoción de Cr(VI) sobre QS y MQS

La Figura 3 muestra el efecto simultáneo de la concentración de Cr(VI) inicial y el pH sobre el porcentaje de remoción de Cr(VI) para QS y MQS. El pH del medio posee un efecto considerable en la remoción de Cr(VI); cuando el pH disminuyó de 4 a 2 la remoción se redujo en un 29% para QS (Fig 3a) y aumentó en un 80% para MQS (Fig. 3b).

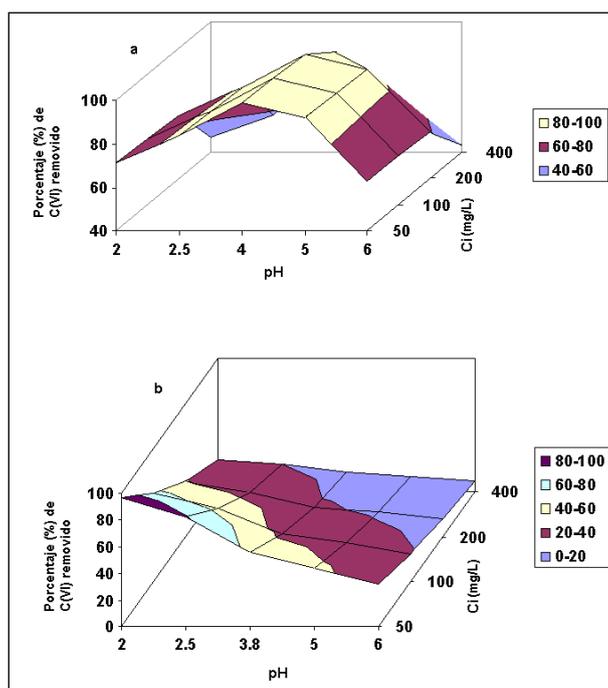


FIGURA 3. Porcentaje de Cr(VI) removido en función del pH y de la concentración inicial de cromo hexavalente: a)QS; b) MQS.

3.5. Relaciones de equilibrio y estudios cinéticos

Los datos de equilibrio se analizaron utilizando las expresiones de las isothermas de Langmuir, Freundlich, y Temkin (Sag y Aktay, 2002).

La isoterma de Langmuir está dada por la ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{C_{eq}}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (4)$$

donde Q_e es la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g); C_{eq} la concentración de equilibrio del adsorbato después de la adsorción (mg/L), K_L es la cte de Langmuir (g/L) y Q_m la máxima capacidad de adsorción en la monocapa (mg/g).

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que supone que el proceso de adsorción tiene lugar en superficies heterogéneas. Se puede definir como:

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq} \quad (5)$$

donde K_f es la cte de Freundlich (mg/g) y n el factor de heterogeneidad relacionado a la intensidad de adsorción.

La isoterma de Temkin en su forma lineal está dada por la ecuación:

$$Q_e = B_t \ln(K_t) + B_t \ln(C_{eq}) \quad (6)$$

La isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción de las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura dada por las interacciones adsorbente-adsorbato. B_t , se relaciona con el calor de adsorción y K_T es la constante de unión de equilibrio. Los parámetros obtenidos de las ecuaciones de adsorción se muestran en la Tabla 1. El modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó los datos experimentales, lo que indica la naturaleza homogénea del adsorbente.

TABLA 1. Parámetros de las isotermas de equilibrio para Cr (VI) adsorbido en quitosano (QS) y micropartículas de quitosano (MQS).

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Temkin | | |
|-----|-----------|--------------|----------------|------------|--------------|----------------|--------|-------------|----------------|
| | Qm (mg/g) | K_L (l/mg) | R ² | 1/n | K_f (mg/g) | R ² | B_t | Kt (l/mg) | R ² |
| QS | 250 | 0.018 | 0.999 | 0.43 | 199.52 | 0.941 | 45.01 | 2.76 | 0.997 |
| MQS | 68.9 | 0.014 | 0.990 | 0.36 | 86.12 | 0.983 | 13.95 | 1.76 | 0.989 |

Por otro lado, se requiere de un análisis cinético para obtener la velocidad de adsorción y la etapa limitante del mecanismo de transporte, que se utiliza en el diseño del proceso. Se testaron las ecuaciones cinéticas de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y la ecuación Elovich (Sag y Aktay, 2002).

El modelo cinético de pseudo primer orden, integrado, está dado por:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q}\right) = k_1 t \quad (7)$$

donde Q es la cantidad de metal adsorbido en el momento t (mg/g), Q_e es la cantidad de metal adsorbido en el t de equilibrio (mg/g) y k_1 es la constante de velocidad (min⁻¹):

La cinética de pseudo-segundo orden, se representa en forma integrada por:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (8)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

La ecuación de Elovich, se expresa como:

$$Q = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (9)$$

donde Q es la cantidad de metal adsorbido en un tiempo t, α es la velocidad de adsorción inicial (mg g⁻¹ h⁻¹), y β es la constante de Elovich.

Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 2. El modelo cinético de pseudo segundo orden fue el que mejor ajustó a los datos experimentales.

TABLA 2. Parámetros cinéticos para Cr(VI) adsorbido en quitosano y micropartículas de quitosano

| | Pseudo-First order | | Pseudo-second order | | Elovich | | |
|-----|--------------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|
| | k_1 (h ⁻¹) | R ² | k_2 (g/mgh) | R ² | β (g/mg) | α (mg/gh) | R ² |
| QS | 2.71 | 0.871 | 0.76 | 0.999 | 0.37 | 6.0x10 ¹⁰ | 0.750 |
| MQS | 1.94 | 0.932 | 0.078 | 0.946 | 0.10 | 116.8 | 0.877 |

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron micropartículas de quitosano utilizando tripolifosfato de sodio como agente reticulante. El tamaño medio de partícula fue 101nm para una relación de QS y TPP de 1,25g/L:1,5g/L. Dada la inestabilidad del QS en soluciones muy Ácidas se realizaron estudios de adsorción para investigar la capacidad de las MQS para remover Cr(VI); las mismas se realizaron bajo diferentes condiciones de pH, tiempo de contacto, y concentración Cr(VI) inicial. La cantidad de cromo adsorbida varió notablemente con el pH de la solución inicial, aumentando la adsorción en un 80% con las MQS, cuando el pH disminuyó de 4 a 2. La isoterma de equilibrio de Langmuir y el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporcionó la mejor correlación de los datos experimentales. El quitosano obtenido de desechos de crustáceos patagónicos, puede aplicarse para la eliminación de Cr (VI) a partir de aguas residuales siendo las MQ mas efectivas a pH bajos.

BIBLIOGRFIA

- Autoridad del Agua. 2003. Resolución de la Autoridad del Agua 336/2003, Provincia de Buenos Aires. Argentina
- Calvo, P., Remuñán-López, C., Vila-Jato, J.L. & Alonso, M.J., (1997). Chitosan and chitosan/ethylene oxide-propylene oxide block copolymer microparticles as novel carriers for proteins and vaccines. *Pharm. Res.*, 14(10), 1431-1436.
- Grenha, A., Seijo, B., & Remuñán-López, C., (2005). Microencapsulated chitosan nanoparticles for lung protein delivery. *Eur. J. Pharma. Sci.*, 25(4), 427-437.
- Laus, R., Costa, TG., Szpoganicz, B., Fávere, VT., (2010). Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 183(1), 233-241.
- Liu, X., Hu, Q., Fang, Z., Zhang, X., & Zhang, B., (2009). Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, 25(1), 3-8.
- Qu, X., Alvarez, P.J. & Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res*, 47(12), 3931-3946.
- Rodriguez Hamamura, N., Valderrama Negron, A., & Alarcon Cavero, H., (2010). Preparación de partículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato y modificadas con polietilenglicol. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 76(4), 336-354.
- Secretaria Nacional de Agricultura Ganadería y Pesca. Informes de desembarques de crustáceos 2005-2011. www.minagri.gob.ar
- Wei, D., Sun, W., Qian, W., Ye, Y., & Ma, X, (2009). The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity. *Carbohydrate Res.* 344(17), 2375-2382.
- Bhatnagar, A. & Sillanpää, M., (2009). Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review. *Adv. Colloid. Interfac.* 152(1), 26-38.
- Broussignac, P., 1968. Chitosan: a natural polymer not well known by the industry. *Chem. Ind. Genie. Chem.* 99, 1241-1247.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrieres, J. & Rinaudo, M., (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer.* 42(8), 3569-3580.
- Rinaudo, M., Milas, M. & Dung, P.L., (1993). Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol.* 15(5), 281-285.
- Sağ, Y. & Aktay, Y., 2002. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem. Eng. J.* 12(2), 143-153
- Schmuhl, R., Krieg, H.M. & Keizer, K., (2001). Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa.* 27(1), 1-8.