



Los residuos que generamos. Su manejo sustentable, un gran desafío

EDITOR
Teresa Perez

PUBLICADO POR



ANCEFN

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Los residuos que generamos. Su manejo sustentable, un gran desafío

EDITOR

Teresa Pérez

**PUBLICADO POR**

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS N° 14 (2019)

Pérez, Teresa

Los residuos que generamos : su manejo sustentable, un gran desafío / Teresa Pérez. - 1a edición especial - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales ; Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2019.

Libro digital, PDF/A - (Publicaciones científicas ; 14)

Archivo Digital: descarga y online

Edición para Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-24-1

1. Cuidado del Medio Ambiente. 2. Desarrollo Sustentable. 3. Cambio Climático. I. Título.
CDD 363.7

Fecha de catalogación: junio 2019

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-24-1

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:

All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Av. Alvear 1711, 4° piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: biblio@ancefn.org.ar

Sitio web: www.ancefn.org.ar

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ÍNDICE

PREFACIO.....	1
LISTADO DE AUTORES.....	4
CAPÍTULO 1	
Carlos Alberto Fontán: Gestión de los residuos en el área metropolitana de Buenos Aires	6
CAPITULO 2	
José Luis Picone & Giada Seraffini: Reciclado de Plásticos y Economía Circular.....	25
CAPÍTULO 3	
Yamila V. Vazquez & Silvia E. Barbosa: Reciclado de plásticos provenientes de artículos eléctricos y electrónicos. Situación actual y perspectiva	45
CAPÍTULO 4	
Rosana Gaggino, Jerónimo Kreiker, Lucas Peisino, María Paz Sanchez Amono, Julián Gonzalez Laría & Melina Gómez: Elementos constructivos para viviendas sociales y ecológicas elaborados con plásticos reciclados.	60
CAPÍTULO 5	
Jimena Bernadette Dima & Noemi E Zaritzky: Quitosano btenido de desechos de la industria pesquera y su aplicación como adsorbente de metales pesados	83
CAPÍTULO 6	
Natalia Cruz, Nadia Mazzeo, Ana Muzlera & Adriana Rosso: Gestión integral de pilas y baterías	109

QUITOSANO OBTENIDO DE DESECHOS DE LA INDUSTRIA PESQUERA Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE DE METALES PESADOS

Dima, Jimena Bernadette^(1,2) & Zaritzky, Noemi E*^(2,3)

⁽¹⁾ Instituto de Biología de Organismos Marinos (*IBIOMAR-CCT CONICET -CENPAT*). Puerto Madryn, Chubut, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (*CIDCA -CONICET- UNLP*). Calle 47 y 116 La Plata (1900) Argentina.

⁽³⁾ Depto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.
*zaritzkynoemi@gmail.com

Resumen

El aprovechamiento de residuos para la obtención de productos de alto valor agregado constituye un camino hacia la economía sostenible. Se describen resultados sobre la obtención del biopolímero quitosano para la remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas. El Cr(VI) es soluble en agua y representa un gran riesgo para la salud, por ser tóxico, mutagénico y carcinogénico. El quitosano fue obtenido de desechos de la industria pesquera de crustáceos patagónicos, y caracterizado fisicoquímicamente determinando su grado de desacetilación y peso molecular. Se llevaron a cabo estudios de adsorción de Cr(VI) en sistemas batch utilizando partículas de quitosano bajo diferentes pH, tiempo de contacto y concentración Cr(VI) inicial. Asimismo, se analizó el comportamiento en columnas de adsorción de lecho fijo, no estacionarias, rellenas con partículas de quitosano. Se utilizaron diferentes modelos para describir matemáticamente las curvas de ruptura y se obtuvieron los parámetros correspondientes. Se realizó además la síntesis de micro/nanopartículas de quitosano utilizando tripolifosfato de sodio como agente reticulante que confiere estabilidad al quitosano a bajo pH. Se midió el potencial Zeta y se analizaron los espectros infrarrojos FTIR de las partículas. Mediante técnicas químicas y de Espectroscopía de Absorción de Rayos X se analizó la capacidad reductora de las micro/nanopartículas; el Cr(VI) adsorbido en dichas partículas fue reducido a Cr(III) de menor toxicidad. Resulta factible aplicar esta tecnología en Argentina ya que se dispone de residuos siendo necesario que se construya una planta productora de quitosano cerca de los puntos de generación de los mismos.

Palabras clave: quitosano, cromo hexavalente, sistemas batch, isotermas de sorción, cinéticas, columnas de lecho fijo, micropartículas reticuladas

Abstract

Production of chitosan from crustacean shell wastes and its application as a heavy metal adsorbent. The use of waste to obtain high added value products constitutes a path towards a sustainable economy. Results on the production of chitosan and its application in the removal of hexavalent chromium from contaminated water are described. Cr(VI) is very soluble in water and represents a great risk to health, because it is toxic, mutagenic and carcinogenic. Chitosan was obtained from exoskeletons waste of Patagonian crustaceans fishery. Chitosan was characterized physicochemically through its degree of deacetylation and molecular weight. Cr(VI) adsorption studies were carried out in batch systems using unmodified chitosan particles under different pH conditions, contact time and initial Cr(VI) concentration. The behavior of fixed bed, non-stationary adsorption columns, filled with chitosan particles was also analyzed. Different models were used to mathematically describe the breakthrough curves and the corresponding parameters were obtained. The synthesis of chitosan micro/ nanoparticles was also carried out using sodium tripolyphosphate as a crosslinking agent that confers stability to chitosan at low pH. The Zeta potential was measured and the FTIR infrared spectra of the particles were analyzed before and after adsorption. By using chemical techniques and X-ray Absorption Spectroscopy the reducing and detoxifying capacity of the micro/nanoparticles was analyzed, since the Cr (VI) adsorbed on these particles was reduced to Cr (III) which is less toxic than Cr (VI). It is feasible to apply this technology in Argentina, being necessary to install a chitosan production plant near the waste generation points.

Keywords: Chitosan, hexavalent chromium, batch systems, sorption isotherms, kinetics, fixed bed columns, cross-linked micro-particles

INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de residuos para la obtención de productos de alto valor agregado constituye un camino hacia la economía sostenible. La quitina se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza, siendo el segundo polímero natural más abundante, sólo superado por la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La quitina se encuentra presente en artrópodos, insectos, arácnidos, crustáceos y hongos, entre otros organismos. La quitina se obtiene principalmente del exoesqueleto de los crustáceos tales como los langostinos, cangrejos, centollas, etc.; la misma aparece asociada a otros constituyentes, tales como lípidos, colorantes, carbonato de calcio y proteínas. Se estima que solamente la cantidad de quitina de crustáceos presente en el medio marino asciende a 1 560 millones de toneladas [1]. Este polímero está compuesto por aminoazúcares unidos entre sí por enlaces glicosídicos β (1-4) formando una cadena lineal de unidades de N-acetil-2-amino- 2-desoxi-D-glucosa, algunas de las cuales se encuentran desacetiladas. En promedio la quitina natural posee un grado

de acetilación (DA) de 0.66, es decir que una de cada tres de sus unidades se encuentran desacetiladas [1]. El quitosano es un polisacárido catiónico que se obtiene por desacetilación parcial de la quitina en al menos un 50% y cuya estructura consiste en unidades de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces b-(1-4) glicosídicos (Fig. 1).

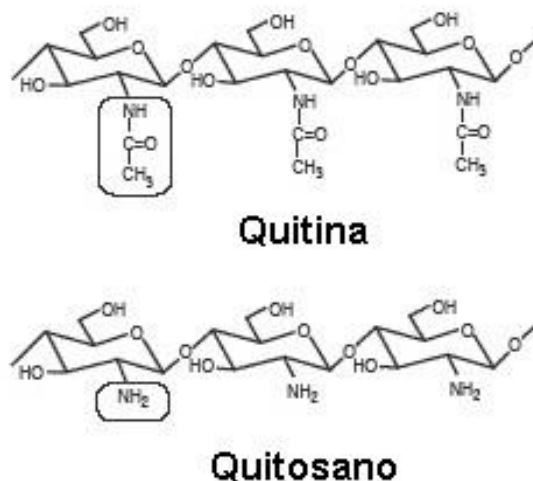


Fig. 1 Fórmulas químicas de quitina y quitosano.

Es un material biocompatible y biodegradable y no tóxico por lo que puede ser usado en diversas áreas científico-tecnológicas. Además, su costo de producción es relativamente bajo ya que es un subproducto de la industria pesquera. El quitosano presenta un conjunto de propiedades que permiten diversas aplicaciones. Tiene capacidad de secuestrar metales pesados (iones metálicos de transición y post-transición) lo que resulta de utilidad en la descontaminación de residuos industriales [2,3,4]. Su carácter de polielectrolito catiónico le confiere acción floculante, por lo que se puede utilizar con este fin en diversas industrias. Sirve como soporte para la inmovilización de enzimas, para su empleo en biotecnología y la industria alimentaria, entre otras. Su carácter antifúngico ha sido utilizado para aplicaciones en la agricultura; es un excelente formador de fibras, películas y membranas. El quitosano puede prepararse líquido, en escamas, en polvo o formando micropartículas (MQS), en función de su utilización. En los últimos años las MQS han sido investigadas en diferentes áreas científicas, ya sea como portadoras de fármacos, para mejorar la asimilación de los mismos [5], como sistema para liberación de proteínas, mostrando una excelente capacidad de atrapamiento [6], como agente antibacteriano [7] o como adsorbente de metales dado su pequeño tamaño versus su gran superficie de contacto [2,4].

Principales usos del quitosano y quitosano modificado

El quitosano posee excelentes propiedades tales como antifúngico, antivirósico, antimicrobiano, material biocompatible, biodegradable, no tóxico, emulsionante, absorbente de grasas, adsorbente de metales contaminantes,

filmogénico, etc, que hacen que sea considerado de gran aplicación en distintos campos.

- Medio ambiente: El quitosano como catión puede utilizarse como coagulante primario. Su capacidad floculante le permite también remover las partículas sólidas de los coloides. Actúa además como capturante de metales pesados.
- Análisis bioquímicos: Al quitosano se lo emplea como biosensor, actuando como soporte para la inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico. Un ejemplo de este uso es en la detección del nivel de glucosa en sangre donde la enzima glucosa-oxidasa es inmovilizada en quitosano. Otro ejemplo es la aplicación en la detección de fenoles en aguas residuales, en base a la propiedad del quitosano de inmovilizar a la enzima tirosinasa.
- Química analítica: aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.
- 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, etc.
- Agricultura y ganadería: se lo emplea como protector contra microorganismos (bacterias y hongos, fundamentalmente) en las primeras etapas de la producción vegetal (almácigos y plántulas); en sistemas liberadores de fertilizantes, recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.
- Cosméticos: Espumas de afeitar, cremas para la piel y el cuerpo.
- Industria: del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente preservador).
- Tejidos: La industria textil es otro usuario habitual del quitosano. Al inhibir el crecimiento bacteriano, permite evitar la descomposición de las fibras textiles que luego termina en olores indeseables. A su vez, la incorporación del polisacárido le confiere a la fibra una textura más suave y facilita la absorción de los colorantes.

Situación mundial

La obtención de quitina y quitosano dependen fuertemente de la materia prima de partida y de la técnica empleada para su extracción. Se han reportado rendimientos de quitina a partir de cangrejos entre 12-18% con niveles de hasta 25% y para camarones y langostas entre 17-25.6% con valores de hasta 50% [1,8, 9,10]. En 2015 el principal país exportador de quitosano con mayor participación en el mercado, fue China que ha exportado 116083 toneladas por un valor de 392 billones de dólares, participando de esta manera con el 22.1 % de las exportaciones mundiales; en segundo lugar se encuentra Estados Unidos con el 20% de la participación mundial. Otros países que exportan son Italia, Países Bajos, Francia, Alemania, Japón. La amplia variedad de sus funciones se

correlaciona con un alto número de productos en el mercado, y dentro de cada aplicación, hay distintos grados y variedades. Es así que se utiliza quitosano líquido como pesticida, en escamas, en polvo, en hilo de suturas, en bandas sanitarias y en cápsulas para adelgazar. La demanda internacional de quitosano prevista para el 2020 es de unas 700000 toneladas. El mercado internacional de quitosano fue de 1 billón de dólares en 2016 y está previsto que se duplique en 2021. (www.reportbuyer.com).

Situación argentina

En Argentina, los desperdicios generados por las industrias pesqueras representan una verdadera problemática ambiental, ya que los desembarcos en los Puertos de Madryn y Rawson, sólo de langostino, fueron en 2018 de más de 140000 t/año (Minagro, 2018) (Fig 2). En la industrialización de la carne del langostino, el exoesqueleto restante de la remoción de carne y vísceras, representa cerca del 30-35% de su peso total, mientras que en el procesamiento de cangrejos y centollas los valores de exoesqueletos alcanzan entre el 45% y 55% [2]. Estos desechos constituyen un contaminante rico en carbonato de calcio, pigmentos (carotenoides) y quitina, que pueden ser valorizados si se diseña y aplica un método de extracción adecuado. En la actualidad el quitosano no se produce en el país y su costo de importación es alto, aunque va disminuyendo con el tiempo. El quitosano corresponde a la posición arancelaria 3913.90.50 y entre 2015 y 2016 se importó en Argentina un total aproximado de 2.5 t por un monto de U\$D125.000 (FOB), provenientes de Francia, China, USA e Islandia. Esta información hace suponer un precio de 52 U\$D/kg (FOB). El uso al que se destina es agropecuario mayormente y entre los importadores se pueden citar los laboratorios Sigma Aldrich, Lafarmen o Nova y a la empresa de productos destinados al agro Nutriterra. El desarrollo de alternativas tecnológicas para la producción de quitosano a nivel industrial en Argentina, permitirá sustituir las importaciones que se hacen de ese material, abastecer el mercado interno y poder realizar su exportación. Al respecto el grupo de investigación está realizando gestiones a nivel público y privado para que se construya una planta de producción de quitosano en el país que se localice cerca de los puntos de generación de residuos de crustáceos.

Si se promedian los valores de capturas de los últimos 5 años, sólo de los Puertos de Madryn y Rawson y suponiendo que toda la captura se procesa para la extracción de su pulpa, la cantidad de exoesqueletos generados representan aproximadamente 30000 t/año, siendo la principal fuente de los mismos el langostino (*Pleoticus muelleri*), sin considerar descartes de centollas, cangrejos y camarón.

1. Obtención y caracterización de quitina y quitosano de crustáceos patagónicos

Las técnicas de extracción de quitina reportadas son muy variadas, pues dependen en gran medida de las características de la fuente. La composición del

material de partida varía notablemente de una especie de crustáceo a otra, o bien dentro de la misma especie, encontrándose caparazones gruesos y carbonatados, en contraposición a otros de láminas calcáreas delgadas [10,11,12].

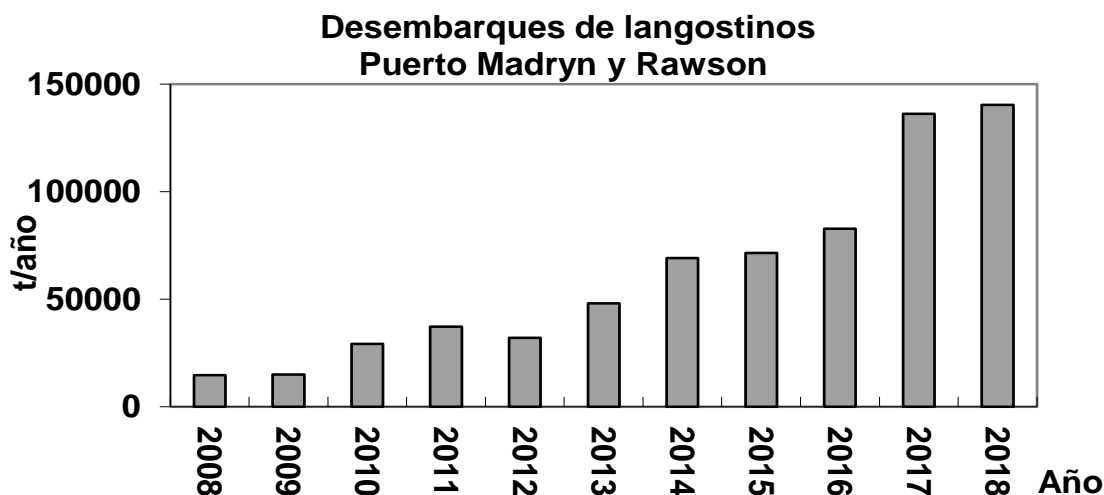


Fig 2. Desembarques de Langostino, en los Puertos de Rawson y Puerto Madryn, Chubut-Argentina. Datos reportados por Minagro de la Nación, 2008-2018

La mayor parte de las técnicas desarrolladas para la extracción de quitina se basan en procesos químicos de hidrólisis de la proteína y remoción de la materia inorgánica (parte calcárea). Algunos incluyen una decoloración de la quitina extraída, mediante una extracción con solvente o la oxidación de los pigmentos remanentes. El rendimiento en quitina por gramo de caparazón triturado puede variar entre un 7 y 25% dependiendo de la fuente y del proceso empleado para su obtención [1,10].

1.1. Metodología de extracción de quitina y quitosano de crustáceos patagónicos

Obtención de quitina: Los exoesqueletos de crustáceos de langostinos (*Pleoticus muelleri*) molidos y tamizados, se sometieron primero a un proceso de despigmentación química con una mezcla de agua y acetona en la proporción 1:3. Para ello se colocó la muestra (con un tamaño de partícula entre 0.5 y 1mm) en un recipiente provisto de agitación magnética, y se realizaron 3 lavados de 30 min cada uno a temperatura ambiente. Posteriormente se filtró y enjuagó con agua destilada. Como segundo paso, el producto obtenido en la fase anterior se sometió a una descalcificación con ácido clorhídrico 1.5 M, en una relación masa/volumen 1:10, a temperatura ambiente y con agitación constante, durante 3 y 8 h para langostino y cangrejo respectivamente. Finalmente, se procedió a filtrar y lavar la muestra con abundante agua destilada. Por último, se realizó el proceso de desproteínización, el cual se llevó a cabo mediante el empleo de hidróxido de sodio al 4.5%, con una relación masa /volumen de disolución básica de 1:10. El proceso se realizó durante 2 horas, a 70°C y con agitación constante. El producto obtenido se

purificó filtrando la muestra y realizando sucesivos lavados con abundante agua destilada hasta lograr la eliminación del exceso de álcali. El producto se secó en estufa a 65°C por 24 h y se lo denominó Quitina [2].

Obtención de quitosano: Este es un proceso de modificación química de la quitina, en el cual las unidades acetilo son eliminadas (desacetilación). Para ello la quitina fue tratada con NaOH al 50% a 120°C durante 2h. Posteriormente, la muestra fue filtrada, realizando sucesivos lavados con abundante agua destilada, hasta lograr eliminar la alcalinidad del medio. El producto se secó en estufa a 65°C por 24 h y se lo denominó Quitosano [2].

1.2. Rendimientos de quitina y quitosano

La Tabla 1 muestra los porcentajes de rendimiento del proceso de obtención de quitosano a partir de langostino, alcanzados en nuestros trabajos. Los rendimientos encontrados estuvieron dentro del rango observado por diferentes autores [1,2,8]. Asimismo, el quitosano obtenido en todos los casos representó en promedio el 76.8% de la quitina inicial, el cual se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura [1,13].

Tabla 1. Rendimientos de quitina y quitosano

Porcentaje de quitosano a partir de la quitina	77%
Porcentaje de quitina a partir de residuo seco	24.9%
Porcentaje de residuo seco a partir de residuo húmedo	42%
Porcentaje de residuo húmedo a partir del peso total del animal	30%
<i>Rendimiento global del proceso*</i> :	2.42%

* Depende de la condición inicial con que llega la materia prima.

Según describen los trabajos Dima y col [2] la tasa de conversión es 20:1 (pudiendo variar según la materia prima, es decir, se necesitan 20 toneladas de residuo seco (aproximadamente 47 t de descarte húmedo) para producir 1 tonelada de quitosano. Esta relación pone en evidencia que producir todo el quitosano que se importa sólo requeriría aproximadamente 120 toneladas de descarte húmedo. El esquema de la planta para procesar residuo húmedo, se observa en la Fig 3.

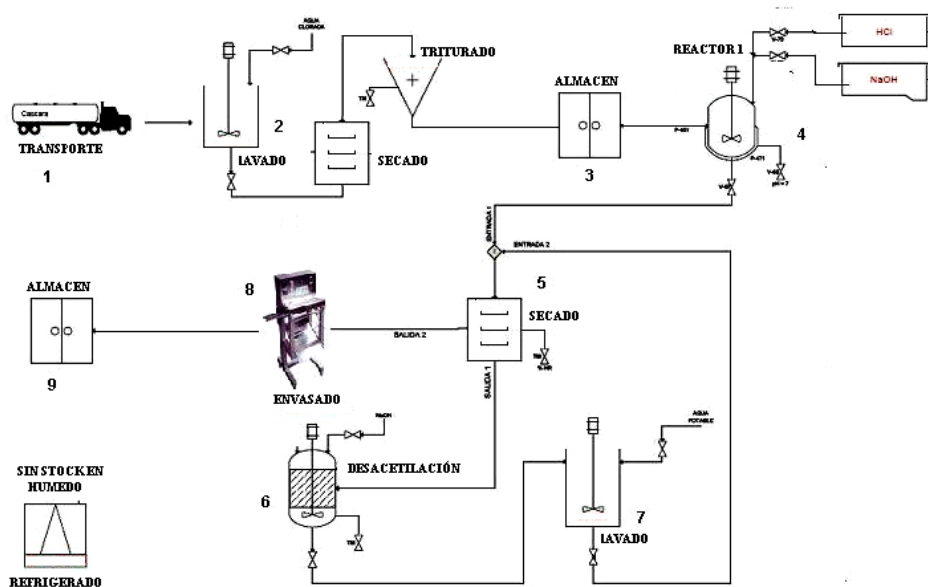


Fig 3. Esquema de las etapas de proceso de una planta de extracción de quitosano

1.3. Determinación del grado de desacetilación del quitosano por titulación potenciométrica

El grado de desacetilación (DD%), es una de las propiedades más importantes en la caracterización del quitosano, pues dependiendo de su valor el polímero tendrá diferentes aplicaciones [13]. El contenido de grupos acetilo (-COCH₃) residuales (grado de acetilación), o presencia de grupos aminos (NH₂) (grado de desacetilación), pueden ser determinados por varios métodos; entre los más utilizados se encuentran el método potenciométrico y la determinación por espectroscopía infrarroja (FTIR). La titulación potenciométrica es uno de los métodos más simples utilizado por la industria del quitosano debido a su bajo costo en reactivos y equipamiento [13]. Para la determinación del grado de desacetilación de las muestras de quitosano obtenida, se utilizó la técnica original descrita por Broussignac [14]. Para la determinación del contenido de grupos amino de las distintas muestras de quitosano se procedió a la disolución de 0.5g de cada una de ellas, en 20ml de HCl 0.3M. A continuación, se tituló con una solución de NaOH 0.1M. La valoración potenciométrica se llevó a cabo midiendo el cambio de pH cada 2ml de base añadida; la adición se realizó bajo agitación continua para homogenizar la solución. El valor de DD% del quitosano se obtuvo a través de la ecuación propuesta por Broussignac [14] según:

$$DD(\%) = \left(\frac{203M_{eq}}{1 + 42M_{eq}} \right) \quad (1)$$

siendo $M_{eq} = \frac{N\Delta V}{w}$ donde ΔV es la diferencia entre los dos puntos de inflexión del gráfico pH vs. volumen de NaOH, N es la molaridad de la solución de NaOH, w el peso en gramos de la muestra seca de quitosano utilizada, 203 es la masa molar de la glucosamina y 42 es la masa molar del grupo acetilo.

Los resultados de las titulaciones para las muestras tratadas con NaOH 50% (m/v), se muestran en las Figura 4. El grado de desacetilación obtenido fue de 90.2%. Dichos valores se encuentran dentro del rango de los valores del quitosano comercial [13,15]. La quitina con más de un 50% de desacetilación es considerada quitosano, por otro lado, algunos autores, lo definen como tal ante un grado de desacetilación superior al 60%. Usualmente, en el caso del quitosano de uso comercial, se establece que el grado de desacetilación se encuentre comprendido entre el 60 y 95% [13,15].

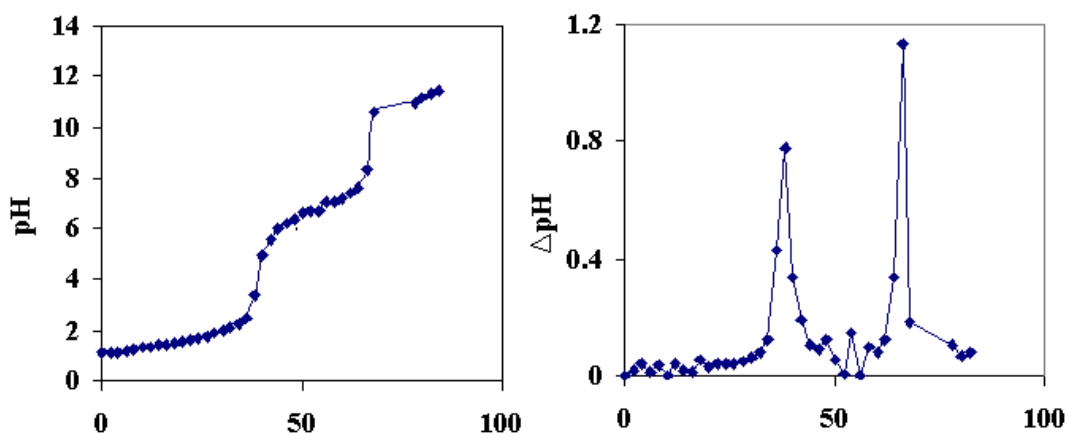


Fig. 4. Curva de titulación del quitosano obtenido de exosqueleto de langostino. En las gráficas de la derecha se muestran los picos máximos que corresponden a los puntos de inflexión de la curva de titulación.

1.4. Caracterización del quitosano por espectroscopía infrarroja (FTIR)

Para la caracterización del quitosano obtenido se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (Fig. 5). Esta técnica considera la variación de absorbancia en la banda que corresponde al grupo carbonilo $-C=O$, a 1655cm^{-1} , característica de la quitina, como una medida de la disminución de los grupos acetilos.

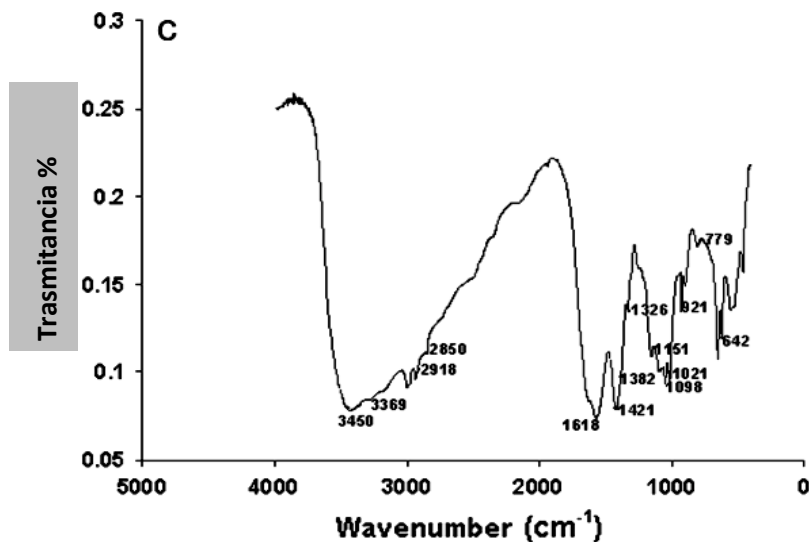


Fig 5. Espectro infrarrojo (FTIR) de quitosano obtenido de langostinos

Esta banda, conforme se produce la reacción, va disminuyendo en su intensidad, es decir, que el grupo aceto va desapareciendo en la quitina, a medida que se va formando el quitosano [13]. Las muestras se prepararon para su análisis en forma de pastillas con bromuro de potasio. Se molió una pequeña cantidad del quitosano conjuntamente con el bromuro de potasio, y la mezcla se prensó para obtener una pastilla, la cual se seca al vacío.

El método consiste en correlacionar la relación de absorbancias entre dos bandas de absorción determinadas, con el porcentaje de N-acetilación del quitosano. En este trabajo se usó el método de correlación propuesto por Brugnerotto [16], donde el grado de acetilación del quitosano fue calculado a partir de la integración de bandas características a 1320 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹ de acuerdo a la Ec. 2, dicha correlación ha sido utilizada con frecuencia en la literatura [5]. A partir de los espectros FTIR se toma como banda característica a la localizada a 1320 cm⁻¹, y como referencia la banda a 1420 cm⁻¹, obteniendo una correlación lineal que viene expresada por la siguiente relación:

$$DD(\%) = 100 - [31,92(A(1320\text{cm}^{-1})/A(1420\text{cm}^{-1})) - 12,20] \quad (2)$$

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

1.5. Evaluación del peso molecular promedio viscosimétrico

En soluciones poliméricas diluidas la viscosidad intrínseca $[\eta]$ es una medida del tamaño de una molécula en solución. La viscosidad intrínseca tiene unidades de volumen/masa y está directamente relacionada con el peso molecular

promedio del polímero en solución. Depende no sólo del tamaño de la macromolécula sino también de su conformación y de la naturaleza del solvente. Para fluidos newtonianos se emplean viscosímetros capilares del tipo Ostwald entre otros, y basándose en la ecuación de Hagen -Poiseuille, se mide el tiempo de escurrimiento del solvente puro (t_0) y la solución (t) en un tubo capilar entre dos marcas fijadas, a una temperatura determinada. Debido a que en viscosimetría capilar las concentraciones utilizadas son muy pequeñas, se considera que la densidad de la solución es similar a la densidad del solvente. A partir de los tiempos de escurrimiento se pueden determinar las viscosidades dinámicas. Se puede determinar así la viscosidad relativa ($\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$) donde η es la viscosidad

de la solución polimérica y η_0 la del solvente puro. Asimismo se obtienen la viscosidad específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) y la viscosidad reducida ($\eta_{red} = \eta_{sp}/c$) donde c es concentración del polímero. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ se determina extrapolando los valores de viscosidad reducida a valores de concentración de polímero tendiendo a cero.

Se llevó a cabo la determinación del peso molecular promedio viscosimétrico del quitosano mediante la técnica de viscosimetría capilar descrita por Rinaudo y col. (1993), utilizando un viscosímetro de Ostwald y la ecuación de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada (MHKS). Para ello, quitosano al 0.5% fue disuelto en buffer ácido acético 0.3 M /acetato de sodio 0.2M a 25°C. A partir de esta solución stock se prepararon diluciones de concentraciones comprendidas entre 0.5% y 0.065% a las cuales se les determinó la viscosidad específica (η_{sp}). Las viscosidades se obtuvieron de cada dilución con un viscosímetro Ostwald colocado en un baño termostático a 25°C y midiendo el tiempo de caída para la solución buffer y las diferentes soluciones de quitosano.

Una vez calculada la viscosidad intrínseca, extrapolando a $c=0$ se puede determinar el peso molecular viscosimétrico (M_v) de un polímero a partir de la Ecuación de MHKS (Ec. 3), que plantea la dependencia de $[\eta]$ con el peso molecular promedio.

$$[\eta] = k M_v^a \quad (3)$$

donde k y a son constantes empíricas válidas sólo para un sistema establecido de solvente - polímero, las cuales dependen de la naturaleza del polímero, del sistema disolvente utilizado y la temperatura.

El peso molecular viscosimétrico a partir de la Ec. (3) fue determinado utilizando los parámetros hallados por Rinaudo [17]. Se determinó la viscosidad intrínseca $[\eta]$, aplicando la ecuación de Huggins que relaciona la viscosidad reducida (η_{sp}/c) con la concentración (c):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (4)$$

En la Fig. 6 se puede observar el grado de linealidad de la Ecuación de Huggins. A partir de la graficas se obtuvieron los valores de la viscosidad

intrínseca como la ordenada al origen de la Ec. (4). El peso molecular viscosimétrico se determinó a partir de la Ec. (3) utilizando los parámetros hallados por Rinaudo [17]; $k= 0.082$ y $a = 0.76$. El peso molecular viscosimétrico (M_v) resultó de 2.39×10^5 Da.

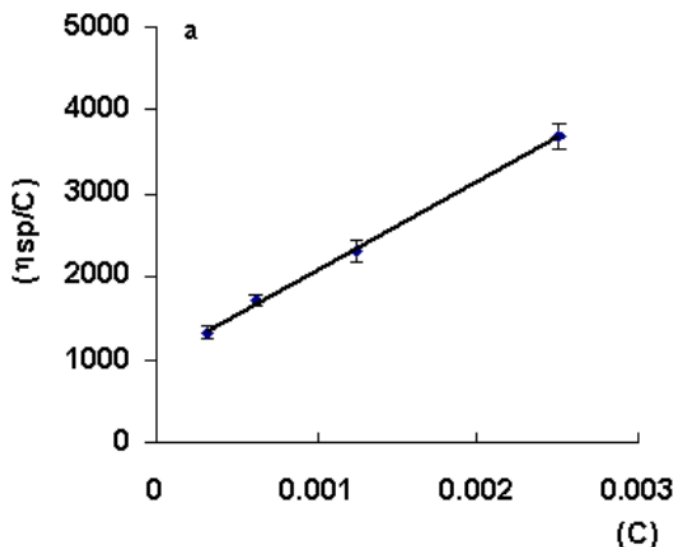


Fig. 6. Ecuación de Huggins aplicada a soluciones de quitosano, de exoesqueleto de langostino, para la obtención de la viscosidad intrínseca.

1.6. Síntesis de micropartículas de quitosano por gelificación iónica

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, utilizando tripolifosfato (TPP) como agente reticulante. Las micropartículas de quitosano se prepararon tomando como base el procedimiento reportado por Calvo [18]. Para ello se realizaron diversas pruebas con el fin de obtener el tamaño de las partículas en suspensión deseado, variando la concentración de QS y de TPP. Luego, bajo agitación magnética constante y a temperatura ambiente, se agregó gota a gota, con ayuda de una jeringa insulínica, 1 mL de solución acuosa de TPP a 3 mL de la solución quitosano. Durante la obtención de las micropartículas se identificaron visualmente tres sistemas diferentes: una solución clara, una suspensión opalescente y agregados.

En la suspensión opalescente se observó la presencia de micropartículas. Las mismas se recolectaron por centrifugación a 10000 rpm durante 15 minutos. El tamaño de las micropartículas obtenidas fue visualizado en un microscopio electrónico de barrido. Para una relación de QS-TPP entre 1.25 y 1.5mg/mL el tamaño resultó cercano a los 140nm (Fig. 7) [2]. Estos rangos de concentraciones fueron observados por otros autores [5, 18, 19] para la formación de nanopartículas.

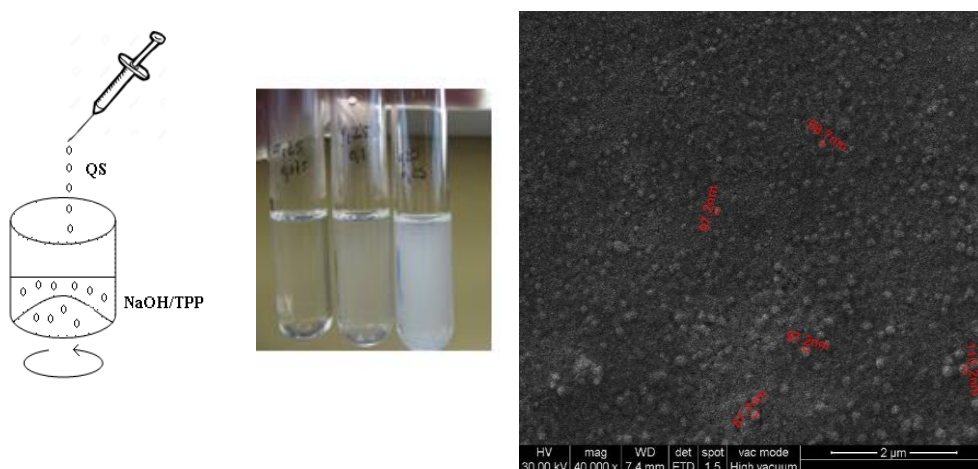


Fig. 7. Esquema de obtención de micro/nanopartículas y micrografías de nanopartículas de quitosano para una relación QS-TPP (mg/mL) de 1.25:1.5

2. Uso del quitosano para la remoción de cromo hexavalente

Con referencia a la aplicación de quitosano para el tratamiento de aguas que contienen iones metálicos, la importancia del tema radica en que los metales constituyen un grupo importante de contaminantes debido a su toxicidad. Los niveles de metales pesados en los sistemas acuáticos se han incrementado por el crecimiento de las actividades industriales y mineras. El quitosano tiene capacidad de secuestrar iones metálicos de transición y post-transición (metales pesados) lo que resulta de utilidad en la decontaminación de aguas [20]. Estos elementos tóxicos, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, incluyen entre otros a los siguientes elementos: cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, plomo. Se ha seleccionado como metal para su estudio el cromo hexavalente debido a que es altamente tóxico y carcinógeno para una gran variedad de organismos por su gran capacidad oxidante (U.S. EPA, 1998a). Como metal de transición, el cromo puede encontrarse en diferentes estados de oxidación sin embargo, en el ambiente generalmente se encuentra en los estados de oxidación III y VI. El Cr (VI), debido a su elevada solubilidad, puede persistir en ambientes acuáticos. En su forma hexavalente se comporta como un elemento tóxico que produce efectos nocivos en el organismo. La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer, 1990), clasifica al Cr (VI) como un elemento cancerígeno en el ser humano.

Los estudios de adsorción se pueden realizar en sistemas discontinuos (batch) y continuos. Los estudios en sistemas discontinuos suministran información sobre la capacidad de adsorción de sustancias específicas sobre el adsorbente; estos estudios consisten en colocar una disolución que contiene la sustancia a remover con una cantidad específica del adsorbente por un tiempo suficiente para que se establezca el equilibrio, proveyendo de agitación constante para mantener el

sistema en suspensión. Los sistemas continuos no funcionan bajo tales condiciones de equilibrio, debido a que constantemente se introduce a la columna la solución de alimentación, llevándose a cabo el proceso de transferencia de masa entre una fase móvil y otra que se encuentra fija. Por lo general el sistema continuo es de mayor aplicación a nivel industrial [21,22].

2.1. Estudios de adsorción de Cromo hexavalente en sistema batch

Se estudió la capacidad de adsorción del QS y las MQS, para eliminar el Cr (VI) de aguas residuales. Los experimentos de adsorción de Cr (VI) 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 (2.5-6). Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo utilizando 40 mg de MQS en 50 ml de volumen de Cr (VI). 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. La capacidad de adsorción de Cr (VI) en condiciones de equilibrio (Q_e) se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_{eq})}{w} V \quad (5)$$

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

Para la descripción matemática de las relaciones de equilibrio de los iones Cr (VI) se utilizaron las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los análisis cinéticos se realizaron usando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y la ecuación de Elovich. Los parámetros de operación fueron: $T = 25$ °C, $pH = 2-4$, tiempo = 3 horas. La Fig.8 muestra el efecto simultáneo de la concentración de Cr (VI) inicial y el pH sobre el porcentaje de remoción de Cr (VI).

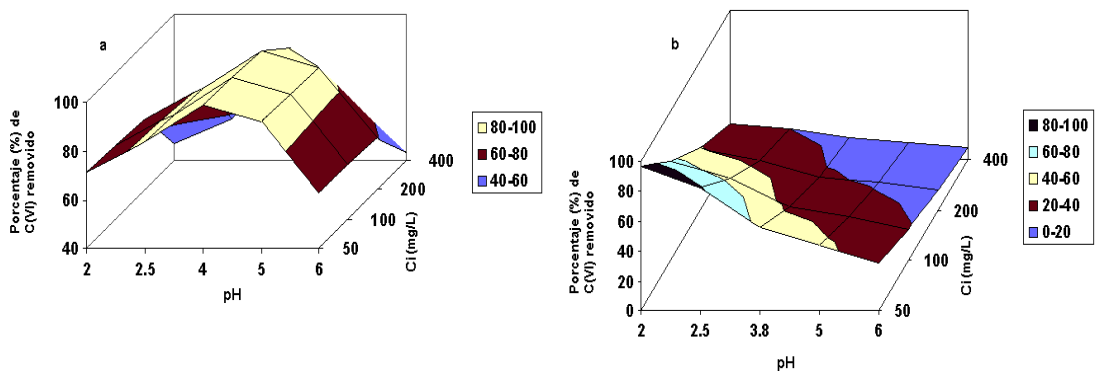


Fig 8. Porcentaje de Cr (VI) removido en función del pH y de la concentración inicial de cromo hexavalente: a) QS; b) MQS.

El pH del medio produce un efecto notable en la remoción de Cr (VI). La mayor efectividad de adsorción de Cr (VI) sobre MQS se observó a pH 2-2.5 luego de 2 hs de contacto. Según los resultados reportados por Dima y col. [2] el QS obtenido resultaba inestable a bajos valores de pH. En cambio, con el uso de quitosano modificado por reticulación con tripolifosfato (MQS), cuando el pH disminuyó de 4 a 2, la remoción aumentó en un 80% debido a la estabilidad que le confiere el proceso de reticulación [3,23].

2.2. Relaciones de equilibrio y estudios cinéticos

Los datos de equilibrio se analizaron utilizando las expresiones de las isothermas de Langmuir, Freundlich, y Temkin [24]. La isoterma de Langmuir está dada por la ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{C_{eq}}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (6)$$

donde Q_e es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio (mg/g); C_{eq} es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción (mg/L), K_L es la constante de Langmuir (g/L) relacionada con la afinidad de los sitios de unión y Q_m es 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, y la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración de Cr (VI) en el equilibrio. Se puede escribir como:

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq} \quad (7)$$

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

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

$$Q_e = B_t \ln(K_t) + B_t \ln(C_{eq}) \quad (8)$$

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 al aplicar las ecuaciones de adsorción se muestran en la Tabla 2. La isoterma de Langmuir mostró una mejor correlación de los datos, lo que indica la naturaleza homogénea del adsorbente (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de equilibrio para Cr (VI) adsorbido en micro/nano partículas de quitosano

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²	B _t	K _t (L/mg)	R ²
MQS ^a pH=4	68.9	0.014	0.990	0.36	7.02	0.983	13.95	1.76	0.989
MQS ^a pH=2	124	0.086	0.990	0.12	60.42	0.977	22.55	1.46	0.939

Por otro lado, se requiere de un análisis cinético para obtener una visión de la velocidad de adsorción y de la etapa limitante del mecanismo de transporte, que se utiliza principalmente en el modelado, y en el diseño del proceso. Las ecuaciones cinéticas correspondientes a pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y la ecuación Elovich [24] fueron testeadas con los datos experimentales.

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

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q}\right) = k_1 t \quad (9)$$

donde Q es la cantidad de metal adsorbido en cualquier momento t (mg/g), Q_e es la cantidad de metal adsorbido en el tiempo de equilibrio (mg/g) y k₁ es la constante de velocidad (min⁻¹):

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

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

donde k₂ es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden.

La ecuación de Elovich, se utiliza en los procesos de adsorción químicos y es adecuada para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas según:

$$Q = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (11)$$

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.

La Tabla 3 muestra los parámetros obtenidos al aplicar las cinéticas de pseudo primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich para la adsorción de cromo utilizando las MQS obtenidas.

Para QS los estudios cinéticos indicaron una rápida eliminación de cromo de las soluciones acuosas. El análisis de la cinética de la adsorción mostró

que el modelo cinético de pseudo-segundo orden fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros cinéticos para Cr (VI) adsorbido en micro/nana partículas de quitosano

	Pseudo-Primer Orden		Pseudo-Segundo Orden		Elovich		
	$k_1(\text{h}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g/mgh})$	R^2	$\beta(\text{g/mg})$	$\alpha(\text{mg/gh})$	R^2
MQS	1.94	0.932	0.078	0.946	0.10	116.8	0.877

2.3. Análisis del estado de oxidación del cromo adsorbido

Se observó que en las MQS se producía un viraje del color anaranjado (característico del Cr(VI)) al verde (característico del Cr(III)) lo que hizo suponer que las MQS estarían actuando, además, como agente reductor del cromo hexavalente. Con el fin de determinar el estado de oxidación de los iones de cromo adsorbidos en MQS se llevaron a cabo experimentos de desorción a temperatura ambiente. La concentración de Cr (VI) resultante en la solución desorbente se determinó mediante análisis espectrofotométrico por la reacción del Cr (VI) con 1.5-difenilcarbazida en solución fuertemente ácida. El complejo coloreado se midió a 540 nm usando un espectrofotómetro Hewlett-Packard HP 8452a. La concentración de Cr (III) se calculó a partir de la diferencia entre las concentraciones de Cr (VI) y el Cr total. Para determinar la concentración total de Cr [Cr (III) + Cr (VI)], la solución de desorción se oxidó primero a Cr (VI) con persulfato de amonio 98%, en condición ácida a 100°C, utilizando AgNO_3 como catalizador. Paralelamente, las MQS, después del proceso de adsorción, se separaron por centrifugación, se liofilizaron y se analizaron mediante Espectroscopía de Absorción de Rayos X XANES (“X-ray absorption near edge structure”, análisis del espectro en la cercanía del borde de absorción) en un Equipo Rigaku R-XAS. Asimismo se obtuvieron los espectros infrarrojos de las MQS antes y después del proceso de adsorción en un equipo de Espectroscopía Infrarroja-FTIR con accesorio ATR. Los análisis químicos de desorción indicaron que, utilizando quitosano reticulado (MQS), más del 60% del cromo adsorbido se redujo a Cr (III). Esto indica que las micro/nanopartículas de quitosano reducen Cr (VI) a Cr (III). En la remoción de Cr (VI) y reducción a Cr (III), existen dos mecanismos uno de reducción directa y otro de reducción indirecta, en esta última se produce la unión del Cr (VI) en su forma aniónica a grupos cargados positivamente en la superficie del material y luego la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por grupos dadores de electrones adyacentes. Las partículas MQS reticuladas utilizadas como adsorbentes no sólo actúan como donadores de electrones para la reducción de Cr (VI) a Cr (III) sino que también actúan como sitios activos para la adsorción de Cr (III). El Cr (III) se encuentra adsorbido en la superficie de las MQS a partir de la atracción de grupos amino y la precipitación de Cr (III).

La Fig.9 muestra los espectros obtenidos por la técnica de XANES (X-ray absorption near edge structure) para diferentes muestras de QS y MQS que

removieron Cr (VI) de aguas residuales. Se puede observar que los espectros de las muestras de referencia para el Cr (III) (línea negra) y el Cr (VI) (línea roja) son bien diferentes. El espectro para el Cr (III) carece del pico agudo cercano a los 5990 eV que es característico del Cr (VI). La ausencia de este pico en la muestra de micropartículas MQS (NPs, línea azul) indica que el Cr (VI) no está presente en el quitosano reticulado luego de la remoción de cromo de las aguas residuales. En cambio, en las muestras de QS sin modificar se puede observar ese pico, indicando la presencia de Cr(VI).

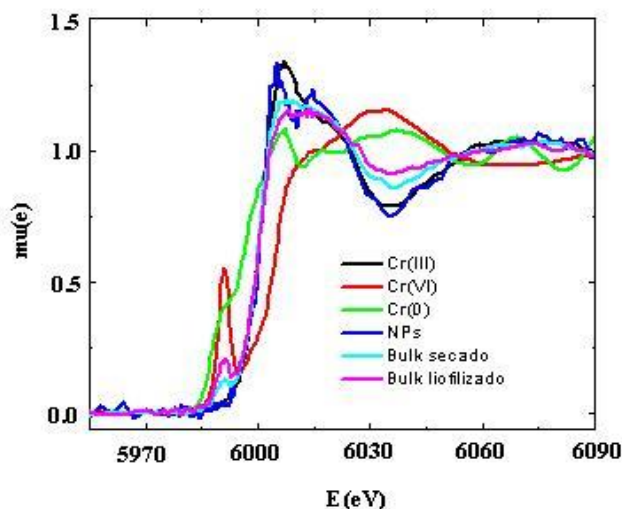


Fig. 9. Espectro XANES para muestras de quitosano en contacto con aguas residuales con Cr (VI). Se detallan las distintas muestras: muestras de referencia (Cr(0), línea verde; Cr(III), línea negra y Cr(VI), línea roja); muestras de QS no reticulado (bulk secado, línea celeste y bulk liofilizado, línea rosa) y MQS (NPs, línea azul)

La cuantificación de Cr(III) en las MQS, en relación a las muestras de referencia de Cr(III), indicó que el 98% del cromo presente estaba como Cr(III). Por lo tanto se puede concluir que ambas técnicas utilizadas demostraron la presencia de Cr(III) en las MQS. La diferencia, en la concentración de Cr(III), encontrada entre los análisis de desorción y la medición por XANES, puede atribuirse a que los análisis químicos se realizaron después de un solo ciclo de desorción; de acuerdo con Sankararamakrishnan y col [25], son necesarios cerca de 10 ciclos para lograr que más de un 85% del cromo sea desorbido. Ellos demostraron que para dos ciclos sólo se desorbe menos de un 65%, en concordancia con los resultados encontrados.

2.4. Estudios de adsorción de Cromo hexavalente en sistemas continuos

En los sistemas continuos constantemente se introduce a la columna la solución de alimentación, llevándose a cabo el proceso de transferencia de masa entre una fase móvil y otra que se encuentra fija. Por lo general el sistema continuo es de mayor aplicación a nivel industrial [21,22]. Durante el proceso de adsorción,

en lecho fijo cuando el agua residual fluye a través de la columna, los contaminantes se van separando gradualmente y el agua residual se va purificando progresivamente. En la columna se forma una zona de transición en la cual la concentración de contaminante varía desde un máximo, al inicio de la zona, hasta prácticamente cero en la parte final de la misma. Esta zona es la porción activa de la columna, y se denomina "zona de adsorción" (Fig. 10). El movimiento progresivo de la zona de adsorción, desde el inicio de la columna al comienzo de su funcionamiento, hasta el final de la misma cuando el adsorbente se encuentra saturado, puede analizarse mediante la representación de las llamadas "curvas de ruptura". Es de particular interés también, el tiempo empleado por el sistema para alcanzar la concentración máxima permitida del contaminante a la salida de la columna, denominado tiempo de ruptura.

En función de los datos obtenidos en ensayos realizados en batch (Dima y col, [2]) se diseñó una columna de 20 cm de alto por 2 cm de diámetro en la que se introdujeron las partículas de quitosano. Por medio de bombeo, se realizó el pasaje continuo de Cr(VI) a pH 4 y 90 ppm de concentración inicial, a través del lecho las partículas de quitosano desde la parte inferior de la columna.

Se realizaron a nivel de laboratorio diversos experimentos variando caudales (3 y 5.8 cm³ min⁻¹), y utilizando diferentes alturas del lecho (0.7, 1.5 y 2 cm). A intervalos regulares de tiempo, se tomaron alícuotas del fluido a la salida del lecho de quitosano, con el propósito de determinar el contenido de Cr (VI) en el efluente.

La concentración se determinó mediante análisis espectrofotométrico por la reacción del Cr(VI) con 1,5-difenilcarbazida en solución fuertemente ácida. El complejo coloreado se midió a 540 nm utilizando un espectrofotómetro.

Se evaluó el efecto de la altura del lecho adsorbente, y el flujo volumétrico, sobre el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción del quitosano.

Para la columna empacada con partículas de quitosano, se determinó el tiempo de ruptura (t_b) como el lapso transcurrido hasta que la concentración del Cr(VI) en la corriente de salida de la columna alcanzaba un 10% del valor de la concentración de entrada, es decir $C/C_0 = 0.1$

La cantidad de cromo adsorbido (mg) por masa de adsorbente (g) en el punto de ruptura de la columna q_b , (mg g⁻¹), se puede calcular empleando la Ec. (12):

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{1000m} \quad (12)$$

donde: C_0 es la concentración de cromo (VI) a la entrada a la columna (mg L⁻¹) o (ppm), $t_{10\%}$ es el tiempo de ruptura (min), Q_v es el flujo volumétrico (cm³ min⁻¹), m es la masa de adsorbente (g) y el valor de 1000 corresponde a un factor de conversión.

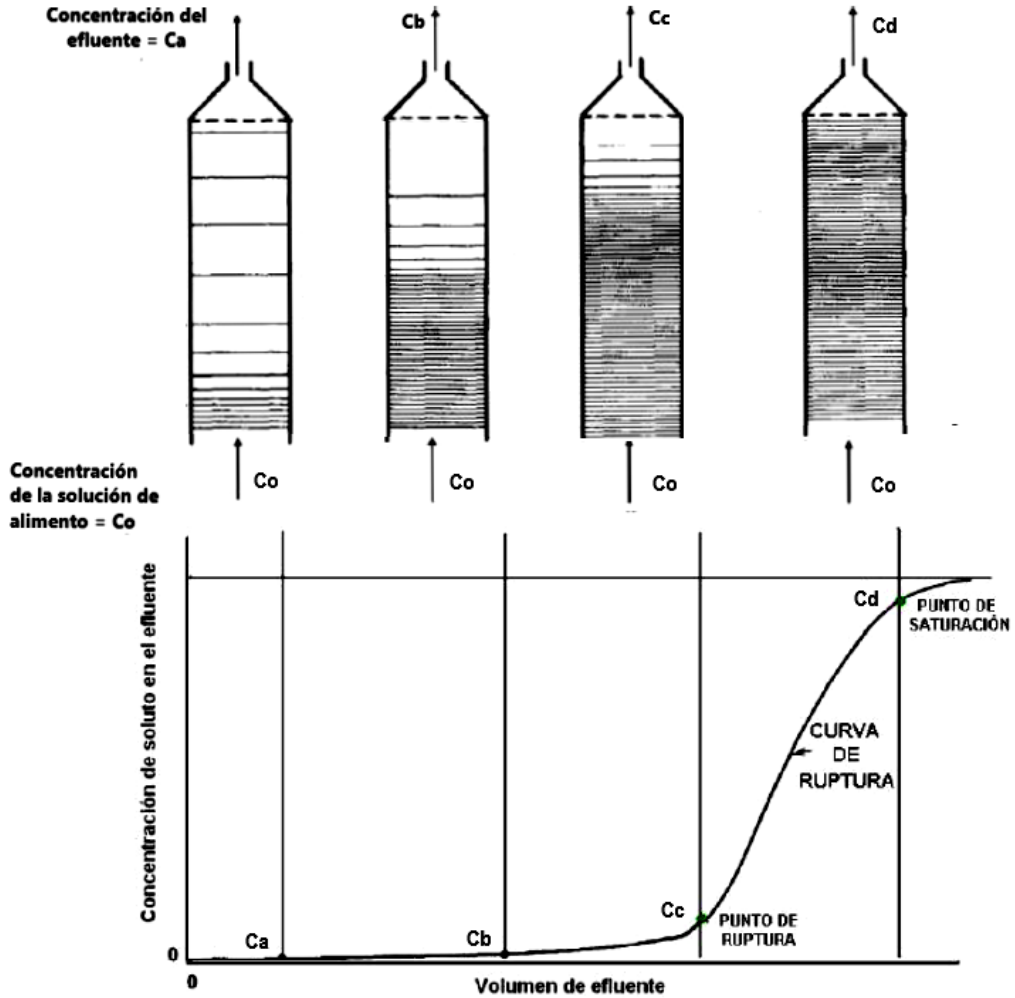


Fig. 10. Esquema del frente de adsorción y curva de ruptura en columna de adsorción de lecho fijo

2.4.1. Curvas de adsorción de Cromo hexavalente en columna

La Fig. 11 muestra las curvas de ruptura experimentales para una concentración de alimentación de Cr (IV) de 90 ppm, para dos caudales estudiados (3 y 5.8 cm³/min) y tres alturas de lecho (0.7, 1.5 y 2 cm).

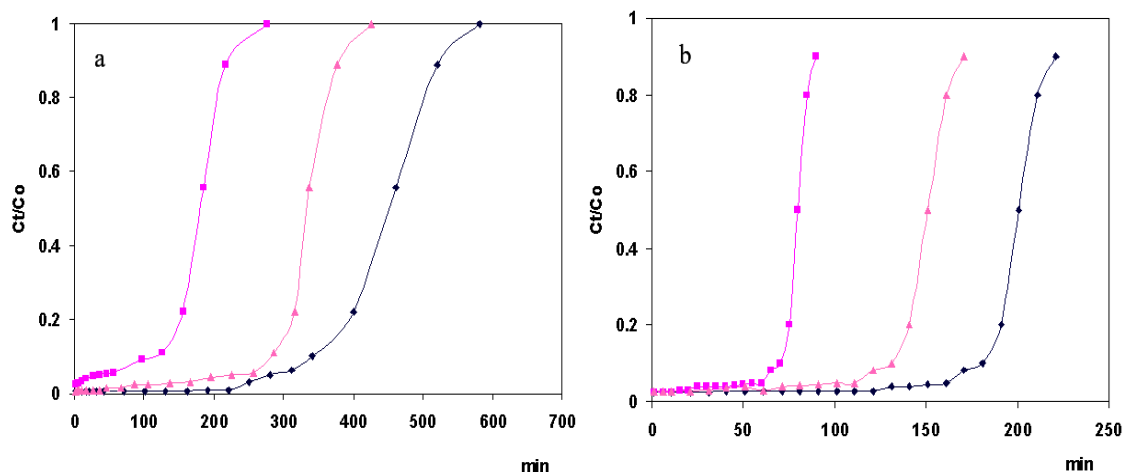


Fig 11. Curvas experimentales que muestran el efecto de la altura de la columna sobre las curvas de ruptura de Cr(VI) en partículas de quitosano a dos diferentes caudales (a) $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ y (b) $5.8 \text{ cm}^3/\text{min}$ para una concentración a la entrada de Cr(IV) de 90 ppm. Alturas de lecho: (■) 0.7 cm , (▲) 1.5 cm , (◆) 2 cm .

En la Tabla 4 se pueden observar los cálculos realizados para diferentes condiciones de operación variando la altura del lecho y el caudal volumétrico, a partir de las curvas experimentales obtenidas. Se puede observar que el tiempo de ruptura t_b disminuyó con el aumento del flujo volumétrico y se incrementó con la altura del lecho, en concordancia con resultados de Biswas y col [27] y Goel y col [28]. El quitosano mostró valores altos de q_b , reflejando una buena capacidad de adsorción; asimismo, no se observó un cambio apreciable en la capacidad de adsorción del adsorbente en función de las variables estudiadas; resultados similares fueron reportados por Goel y col [28] para una columna de carbón activado. Con el fin de modelar los resultados experimentales obtenidos de la adsorción de Cr (VI) sobre quitosano en sistemas continuos se aplicaron las ecuaciones correspondientes a los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Bohart-Adams [22,29,30].

El modelo de Thomas (Ec. 13) se suele usar para determinar la capacidad de adsorción de una columna asumiendo una cinética reversible de segundo orden y la isoterma de adsorción de Langmuir. Teóricamente es adecuado para estimar el proceso de adsorción cuando la resistencia externa a la transferencia de materia y la difusión interna son muy pequeñas [26,27,28,29].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_0 m}{v} - K_{TH} C_0 t \quad (13)$$

donde K_{TH} ($\text{mL} / \text{min mg}$) es la constante de velocidad de Thomas, q_0 (mg / g) es la capacidad de adsorción, v es el caudal volumétrico (mL/min) y m es la masa (g) del adsorbente en la columna [30].

Tabla 4. Condiciones operativas de la columna y valores de q_b calculados con la Ec (12) para diferentes alturas de lecho, masa del adsorbente y caudales, correspondientes a una concentración de entrada de $C_0= 90$ ppm de Cr (VI)

Altura lecho (cm)	t_b (min)	Q_v (cm ³ /min)	m (g)	q_b (mg/g)
2	341	3	0.78	118.0
1.5	260	3	0.42	167.1
0.7	96	3	0.23	112.7

Altura lecho (cm)	t_b (min)	Q_v (cm ³ /min)	m (g)	q_b (mg/g)
2	151	5.8	0.78	101.5
1.5	121	5.8	0.42	150.3
0.7	67	5.8	0.23	152.0

La ecuación de Yoon y Nelson (Ec. 14) relaciona, la concentración adimensional con el tiempo de operación mediante dos parámetros K_{YN} y τ correspondientes a la constante cinética y al tiempo para retener el 50% del cromo inicial, respectivamente [27,28,29,30]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}t - K_{YN}\tau \quad (14)$$

donde K_{YN} es la constante de velocidad en (min⁻¹), τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato y t es el tiempo de proceso (min).

Bohart y Adams desarrollaron una ecuación que describe la relación entre C_t/C_0 y t en un sistema de flujo continuo de adsorción. El modelo se estableció suponiendo que el equilibrio del proceso de adsorción no es instantáneo y la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente como a la concentración del adsorbato en el fluido [27,28,29,30].

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{BA} C_0 t - k_{BA} N_0 \left(\frac{z}{U_0}\right) \quad (15)$$

donde: k_{BA} (L/mg min) es la constante cinética, N_0 (mg/L) es la concentración de saturación, z (cm) es la profundidad del lecho adsorbente y U_0 (cm/min) es la velocidad lineal definida como la relación entre el caudal volumétrico (mL/min) y el área de la sección transversal (cm²) de la columna.

En la Tabla 5 se observan los parámetros obtenidos de los modelos ajustados a partir de las curvas experimentales.

En la Fig.12 se observan los datos experimentales conjuntamente con los modelos matemáticos para las siguientes condiciones de ensayo: flujo volumétrico 5.8 cm³/min, concentración inicial 90 ppm y alturas de lecho de 0.7, 1.5 y 2 cm.

Los tres modelos presentaron un buen grado de ajuste, con R² entre 0.90 y 0.98. Para el modelo de Thomas se observó una disminución de la capacidad de adsorción (q₀) a medida que aumentaba la altura de la columna para los caudales ensayados; resultados similares fueron reportados por Biswas, [27]. El aumento de K_{TH} cuando se incrementó el caudal puede atribuirse a la disminución de la resistencia al transporte de masa [29].

Según el modelo de Yoon-Nelson, el coeficiente K_{YN} aumentó con el incremento el caudal circulado mientras que el tiempo τ disminuía [27]. El modelo de Bohart-Adams fue el que mejor ajustó a los datos experimentales de la columna, reproduciendo de forma apropiada la curva de ruptura. La capacidad de adsorción volumétrica, N₀, disminuyó al aumentar la altura de relleno, mientras que la constante, k_{BA} aumentó con el caudal circulado (Tabla 5).

Tabla 5. Coeficientes obtenidos de los modelos ajustados a las curvas experimentales (Co = 90ppm)

Caudal cm ³ /min	Altura de columna cm	Yoon - Nelson			Thomas			Bohart-Adams		
		K _{YN} min ⁻¹	τ min	R ²	K _{TH} mL/mg min	q ₀ mg/g	R ²	k _{BA} mL/mg min	N ₀ mg/mL	R ²
3	0.7	0.012	285	0.95	0.187	359.3	0.96	0.170	29.881	0.94
3	1.5	0.017	304	0.96	0.188	196.6	0.99	0.168	22.077	0.97
3	2	0.017	402	0.98	0.183	151.0	0.90	0.166	19.420	0.96
5.8	0.7	0.144	110	0.95	1.598	205.4	0.95	1.250	21.859	0.98
5.8	1.5	0.074	183	0.92	0.817	190.1	0.92	0.627	18.221	0.95
5.8	2	0.044	198	0.98	0.490	131.0	0.98	0.360	17.666	0.98

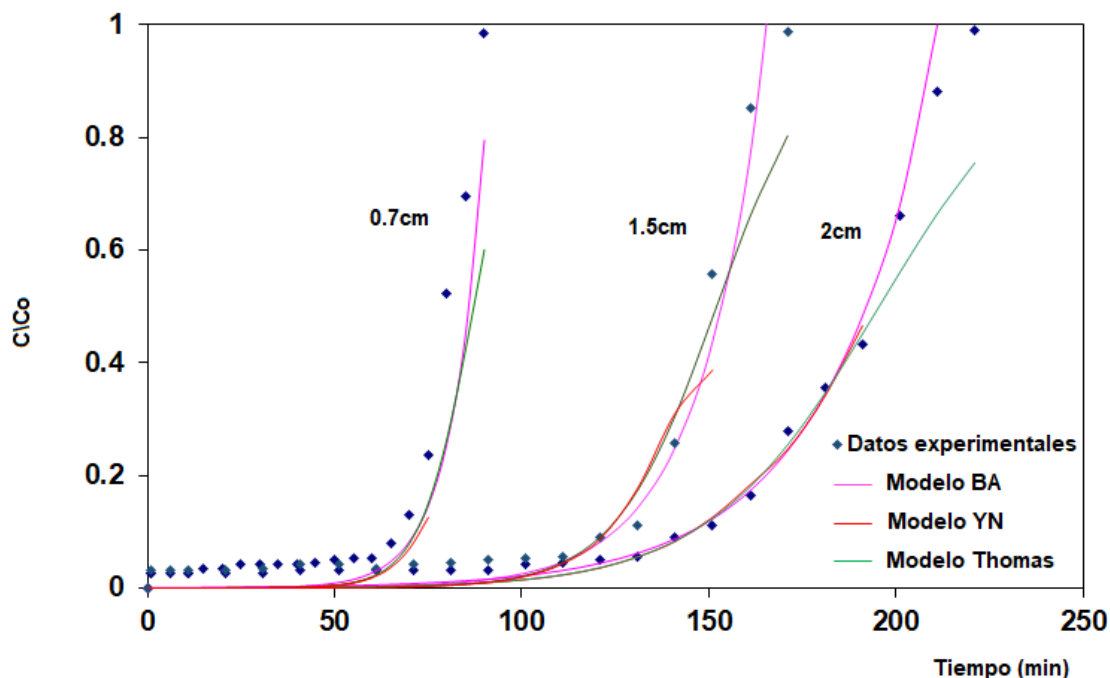


Fig 12. Columna de adsorción de lecho fijo no estacionaria: Datos experimentales y modelos matemáticos para diferentes alturas de lecho, 0.7, 1.5 y 2 cm, caudal volumétrico de 5.8 cm³/min y concentración inicial de Cr(VI) de 90 ppm.

CONCLUSIONES

Se obtuvo quitina y quitosano de exoesqueletos de desechos de la industria pesquera del langostino y cangrejo patagónico. El quitosano fue caracterizado a través de su grado de desacetilación y peso molecular. Se sintetizaron MQS utilizando tripolifosfato de sodio como agente reticulante que confiere estabilidad al quitosano a bajo pH. Se realizaron estudios de adsorción de Cr (VI) sobre QS en sistemas discontinuos (batch) y en sistemas continuos (columnas de adsorción no estacionarias). Para los sistemas discontinuos se evaluó la capacidad de adsorción del Cr (VI) en QS y MQS bajo diferentes condiciones de pH, tiempo de contacto, y concentración Cr (VI) inicial. Para los estudios en batch la isoterma de equilibrio de Langmuir y el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporcionaron la mejor correlación de los datos experimentales. La capacidad máxima de adsorción dada por la ecuación de equilibrio de Langmuir para sistemas discontinuos fue de 230mg/g para una concentración inicial de Cr de 90 ppm.

Para los sistemas continuos se evaluó el efecto de la altura del lecho adsorbente, y el flujo volumétrico, sobre el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción del quitosano. Se evaluó el ajuste de los modelos matemáticos de Thomas, Yoon-Nelson y Bohart-Adams, para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros cinéticos correspondientes. El modelo de Bohart- Adams fue el que mejor ajustó las curvas de ruptura en columnas. Los datos experimentales mostraron que la capacidad de adsorción en la columna (qb),

según las condiciones del proceso continuo variaron entre 101 y 167 mg/g. Estos valores resultaron más bajos que en el caso del estudio en batch lo cual puede atribuirse, a que en sistemas discontinuos se alcanzan las condiciones de equilibrio y además, la agitación permanente proporciona una mejor interacción entre los sitios activos del adsorbente y el cromo, lo cual favorece la velocidad de transferencia de masa y, por lo tanto, la mayor retención.

Por otra parte, es interesante destacar que se analizó el estado de oxidación del cromo adsorbido sobre las micropartículas de QS reticuladas con tripolifosfato y sobre partículas de quitosano sin modificar; para ello se aplicaron técnicas de desorción química de cromo y técnicas de espectroscopía de absorción de rayos X (XANES). Los resultados obtenidos permiten concluir que la utilización de MQS reticuladas con TPP adsorbieron las especies aniónicas de Cr (VI) con eficiencia a bajos pH y que además en dicha matriz se produce la reducción del Cr (VI) adsorbido a Cr(III) de menor toxicidad. La adsorción utilizando QS como adsorbente representa una alternativa tecnológica natural y económica para remover metales pesados de soluciones acuosas.

Cabe señalar que se están realizando gestiones a diversos niveles para tratar que se instale una planta de producción de quitosano en la zona de generación de los residuos de la industria pesquera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), al Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA) y al Instituto de Biología de Organismos Marinos (IBIOMAR CCT - CONICET-CENPAT)

REFERENCIAS

- [1] C.A. Covas. Estudios sobre quitina y quitosano. Universidad de La Habana -Cuba. 2006.
- [2] J.B. Dima, C. Sequeiros & N. E. Zaritzky. *Chemosphere* 141 (2015).
- [3] S. Hena, *J Hazard Mater* 181.1-3 (2010)
- [4] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, Q. Huang, *J Hazard Mater* 161.2-3 (2009)
- [5] R. Hamamura, N. Valderrama Negrón, A. Alarcón Cavero, H. & A. López Milla. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(4), (2010).
- [6] A. Grenha, B. Seijo, & C. Remunán-López, *Eur J Pharm Biopharm Sci* 25.4-5 (2005)
- [7] D. Wei, W. Sun, W. Qian, Y. Ye, and X. Ma. *Carbohydr Res* 344, 17 (2009)
- [8] Z. Mármol, E. Gutiérrez, G. Páez, J. Ferrer & M. Rincón. *Multiciencias* 4, 2 (2004).
- [9] K. Kurita, *Marine Biotechnology*, 8(3), (2006).

- [10] M.T., Yen, J. H. Yang & J. L. Mau. *Carbohydr Polym* 75, 1 (2009)
- [11] M. L. Tsaih, M. Larng & R. H. Chen, *J Appl Polym Sci* 88,13 (2003)
- [12] L.F., Del Blanco, M. S. Rodriguez, P. C. Schulz & E. Agullo. *Colloid Polym Sci* 277, (1999).
- [13] H. Hernández Cocolletzi, E. Águila Almanza, O. Flores Agustin, E. L. Viveros Nava & E. Ramos Cassellis. *Superficies y vacío* 22, 3 (2009)
- [14] P. Broussignac, *Chim. Ind. Genie Chim* 99, 9 (1968).
- [15] L. Parada, G. Crespín, R. Miranda & I. Katime. *Revista iberoamericana de polímeros* 5, 1 (2004)
- [16] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres & M. Rinaudo. *Polymer* 42, 8 (2001)
- [17] M. Rinaudo, M. Milas V & P. Le Dung. *Int J Biol Macromol* 15, 5 (1993).
- [18] P. Calvo, C. Remunan-Lopez, J. L. Vila Jato & M. J. Alonso. *J Appl Polym Sci* 63, 1 (1997)
- [19] K. Yu, J. Ho, E. McCandlish, B. Buckley, R. Patel, Z. Li & N. C. Shapley. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 425 (2013).
- [20] W.W, Ngah, L.C Teong & M. A. K. M. Hanafiah. *Carbohydr Polym* 83, 4: 1446-1456 (2011).
- [21] J.S.V Ríos & G.C. Castellar Ortega. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* ,66, 141-158. (2013)
- [22] Z. Xu, J. Cai & B. Pan. *J Zhejiang Univ Sci A* 14, 3 (2013)
- [23] R. Schmuhl, H. M. Krieg & K. Keizer. *Water SA* 27.1 (2001)
- [24] Y Sağ, & Y. Aktay *Biochem Eng J* 12, 2 (2002).
- [25] N. Sankararamakrishnan, A. Dixit, L. Iyengar &, R. Sanghi. *Bioresour Technol* 97, 18 (2006).
- [26] M.S. Sivakami, T. Gomathi, J. Venkatesan, Hee-Seok Jeong, Se-Kwon Kim & P. N. Sudha. *Int J Biol Macromol* 57 (2013).
- [27] S. Biswas, & U. Mishra. *Journal of Chemistry* (2015).
- [28] N.K. Goel, V. Kumar, N. Misra, & L. Varshney. *Carbohydr polym* 132 (2015)
- [29] M. Bhaumik, K. Setshedi, A. Maity, & Maurice S. Onyango, *Sep Purif Technol* 110 (2013)
- [30] J. Lara, C. Tejada, Á. Villabona, A. Arrieta & C. Granados Conde. *Revista ION (Investigación, optimización y nuevos procesos en ingeniería)* 29,2 (2016).