

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“EXTRACCIÓN DE QUITINA A PARTIR DEL LANGOSTINO
(*Penaeus brevirostris*) PARA LA OBTENCIÓN DE QUITOSANO
Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE IONES PLATA”**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

**EDITH LUZ MENDOZA BALVÍN
JOHN RUDY JAUREGUI NONGRADOS**

LIMA – PERÚ

2006

DEDICATORIA

A nuestros padres, que sin ellos nunca hubiéramos podido hacer realidad este sueño y culminar nuestra Tesis con éxito.

AGRADECIMIENTOS

Al concluir esta etapa, deseamos dejar constancia de nuestro más sincero agradecimiento a:

- Ing. Enrique Neira quien tuvo a cargo la asesoría de la presente tesis, cuyo aporte fue decisivo para esta culminación.
- Mg. Nino Castro por el apoyo en la solución de algunas dudas en la parte experimental de este trabajo.
- Nuestro reconocimiento especial al M. Sc. Ana Pastor de Abram por *facilitarnos el uso de las instalaciones de la Pontificia Universidad Católica del Perú* y por orientarnos por el camino correcto.

INDICE

RESUMEN.....	vii
CAPITULO I	
1. Introducción.....	2
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO	
2.1 El langostino rojo.....	5
2.1.1 Clasificación biológica.....	6
2.1.2 Características del langostino.....	7
2.1.3 Producción del langostino en el Perú.....	8
2.2 Quitina.....	18
2.2.1 Naturaleza química.....	18
2.2.2 Disponibilidad de la materia prima.....	19
2.2.3 Descubrimiento.....	20
2.2.4 Propiedades.....	21
2.2.5 Obtención.....	21
2.2.6 Composición química de los desechos quitinosos.....	23
2.3 Quitosano.....	26
2.3.1 Naturaleza química.....	26
2.3.2 Propiedades.....	26
2.3.3 Obtención.....	27
2.3.4 Usos del quitosano.....	29
2.4 Mecanismo de adsorción de metales.....	31
2.5 Teoría de la adsorción sólido-líquido.....	34
2.5.1 Efecto de algunos parámetros sobre el proceso de adsorción.....	43

CAPÍTULO III: TECNOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN DE QUITINA Y OBTENCIÓN DE QUITOSANO.

3.1	Procedimiento experimental a nivel laboratorio	49
3.1.1	Preparación de la materia prima.....	49
3.1.2	Aislamiento de la quitina.....	50
3.1.3	Procedimiento	51
3.1.4	Obtención de quitosano.....	54
3.2	Resultados experimentales.....	56
3.2.1	Desproteínización.....	56
3.2.2	Proceso de desmineralización.....	60
3.2.3	Obtención de quitosano.....	62
3.3	Resultados de los parámetros elegidos en el proceso.....	64

CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA QUITINA Y QUITOSANO

4.1	Determinación del porcentaje de humedad	66
4.2	Determinación del contenido de ceniza.....	67
4.3	Determinación del contenido de nitrógeno.....	68
4.4	Determinación del grado de desacetilación del quitosano.....	72
4.5	Determinación del peso molecular promedio del quitosano.....	78
4.6	Análisis y discusión de los resultados.....	84

CAPITULO V: ADSORCIÓN DE IONES PLATA

5.1	Experiencia de adsorción.....	88
5.1.1	Determinación de la influencia del pH.....	89
5.1.2	Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en la velocidad de adsorción.....	90
5.1.3	Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en las isotermas de adsorción	91
5.1.4	Experiencia de desorción.....	91
5.1.5	Capacidad de adsorción de quitosano recuperado.....	92

5.2	Resultados de la experiencia de adsorción	92
5.2.1	Determinación de la influencia del pH	92
5.2.2	Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en la cinética de adsorción.....	94
5.2.3	Determinación de la influencia de la granulometría en la isoterma de adsorción	96
5.2.4	La desorción.....	98
5.2.5	Capacidad de adsorción de quitosano recuperado.....	99
5.2.6	Análisis y discusión de los resultados.....	100
5.2.7	Aplicación al medio ambiente.....	101

CAPÍTULO VI: PROCESAMIENTO Y COSTO A NIVEL PILOTO

6.1	Balance de masa.....	105
6.2	Observaciones del balance de masa.....	117
6.3	Balance de energía.....	118
6.4	Costo de procesamiento	123
6.4.1	Costo directos de producción	123
6.6	Descripción del proceso.....	128
6.7	Requerimiento de equipos	129

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES.....137

CAPÍTULO VIII: BIBLIOGRAFÍA.....140

ANEXOS.....144

Resumen

Dentro de las variadas propiedades que posee el quitosano está su capacidad de adsorber metales. Es así que este trabajo estudia las condiciones de obtención de quitosano proveniente de la industria pesquera para su aplicación en la retención de iones plata de soluciones diluidas provenientes de desechos industriales.

El quitosano [β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa] se obtiene a partir de las cabezas del langostino rojo (*Penaeus brevirostris*) mediante procedimientos químicos, el cual se caracteriza para evaluar su capacidad de adsorción.

Se obtienen resultados de retención de iones plata para cuatro valores de pH, evaluando mediante el pH óptimo, la influencia de la granulometría en la cinética y en la isoterma de adsorción. También se evalúa la capacidad de desorción de iones plata utilizando como eluente ácido sulfúrico 0,1 M.

El quitosano se caracteriza por análisis elemental, primera deriva de UV y viscosimetría

Esta investigación permite aportar en el desarrollo de la biotecnología y con el medio ambiente, ya que queda demostrado que la recuperación iones plata de los efluentes industriales es a un nivel del 99% de rendimiento y ello, permite reducir la contaminación de dichos efluentes.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Nuestro país, considerado como uno de los más beneficiados en lo que respecta a disponibilidad de recursos hidrobiológicos de origen marino, principalmente peces y mariscos, actualmente está logrando aumentar nuevamente la producción de langostinos.

El cultivo de langostino fue la industria más boyante. Su crecimiento fue increíble en los últimos 15 años y las estadísticas indicaron que fue la actividad de acuicultura de mayor crecimiento. Sin embargo, en 1998-1999 ésta industria inició el proceso de una etapa crítica de actividades debido principalmente a la corriente del niño y la propalación del virus de la “mancha blanca” o “White Spot Síndrome Virus” (WSSV).

Actualmente gracias a las nuevas tecnologías permitirá a las empresas langostineras mantener sus buenas y estables producciones protegiéndolas del virus de la mancha blanca. En la actualidad más de 50 empresas constituidas se dedican al cultivo de este apreciable crustáceo utilizando para ello más de 6 000 hectáreas. Los volúmenes de producción proyectadas son muy halagadores comparativamente con el esfuerzo de captura desarrollado con ayuda de las embarcaciones arrastreras que operan en Caleta Cruz en el departamento de Tumbes. De acuerdo a estas tendencias se espera obtener grandes cantidades de residuo (cabezas) provenientes de las plantas congeladoras.

Estos desperdicios son eliminados en lugares formando grandes botaderos clandestinos contaminando el medio ambiente debido a su rápida descomposición produciendo olores insoportables.

La contaminación ambiental, puede ser minimizada o evitada si se aplican procedimientos y técnicas adecuadas, sobre todo sino originan efectos

secundarios. Una de las herramientas que están dando resultados positivos es la biotecnología.

Nuestro país dado su desarrollo tiene una limitancia en su avance científico y tecnológico, lo cual contribuye a no conservar en el nivel de exigencia internacional nuestros recursos naturales.

Sin embargo, a nivel internacional existen trabajos de investigación sobre aprovechamiento de la quitina de productos hidrobiológicos, reportadas en [1], [2], [3], quienes obtuvieron quitosano a partir de la quitina de calamares. Asimismo, existen trabajos de investigación sobre adsorción de iones plata [4], zinc [5] en muestras de aguas residuales utilizando quitosano.

Por tal razón, el presente trabajo tiene como objetivos, evaluar las cabezas de langostino rojo (*Penaeus brevirstris*) como fuente de quitosano y su capacidad en la adsorción de iones plata. El desarrollo de esta investigación abrirá la oportunidad de mejorar la calidad del medio ambiente y recuperar un metal valioso.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2. Marco teórico

2.1. El Langostino rojo

Los langostinos son crustáceos macruros (abdomen alargado) de hábitos nocturnos y carnívoros. Viven en las costas de los mares templados de todo el mundo, generalmente a profundidades entre 1 y 25 metros. En su medio natural se alimentan principalmente de pequeños peces, moluscos, gusanos y animales muertos. A temperaturas de 28-30 °C alcanzan unos 30 cm de largo en 8 a 10 meses.

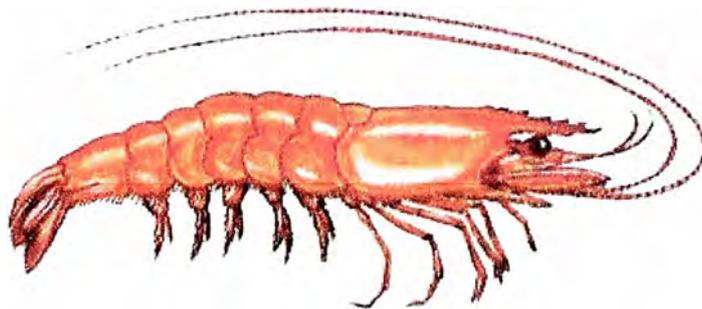


Fig. 2.1 Langostino rojo (*Penaeus brevirstris*)

Este crustáceo se caracteriza porque su cuerpo está constituido por dos partes: El cefalotórax (cabeza) y el abdomen (cola) el cual está formado por segmentos articulados entre si que terminan en el telson.

El Cefalotórax lleva los ojos, dos pares de antenas (los más largos llamados bigotes), los apéndices masticadores y las patas caminadoras, mientras que el abdomen porta los apéndices nadadores o pleópodos y un par de urópodos que junto con el telson forman el abanico de la cola.

Existen diversas especies de langostinos (denominados también camarones en otros países), siendo las más comercializadas los del género *Penaeus* (de aguas cálidas), el *Pandalus Borealis* y el *Acetes Japonicus* (ambas de aguas frías).

El langostino es capturando en nuestro país en la zona norte desde la frontera con el Ecuador hasta la zona de Paita, en cantidades apreciables de las diversas variedades existentes.

Entre las variedades más importantes en el norte del país podemos mencionar las siguientes orden de importancia:

Penaeus vannamei en 60% aproximadamente, *Penaeus stylirostris* 35% aproximadamente y el *Penaeus brevisotris* (langostino rojo) en menor proporción.

2.1.1. Clasificación biológica.

En las zonas de captura existen diversas variedades de langostino, las cuales están clasificados como siguen:

Cuadro 2.1. Clasificación Taxonómica del langostino

Clase	Crustácea
Sub-clase	Malacostraca
Serie	Gumalacostraca
Superorden	Gucarida
orden	Decapoda
Supersección	Natantia
sección	Penaeidea
Familia	Penaeidae

2.1.2. Características del langostino.

- **Características físicas**

Los langostinos de explotación comercial, tienen un tamaño que varía entre 11 y 16 cm, con unos pesos de 7 a 26 g .

Hay que aclarar que pueden encontrarse ciertas diferencias al respecto, debido más que todo, a la existencia de diversas variedades de este crustáceo.

La cabeza ocupa un mayor volumen que la cola, y con respecto al peso, la cabeza corresponde aproximadamente el 31% del peso total en las especies de tamaño comercial, ya que en los especímenes de menor tamaño (6 a 8 cm), el porcentaje es alrededor del 40%.

Cuadro 2.2. Rendimiento físico del langostino

Partes	Porcentaje en Peso		
	Mínimo	Máximo	Promedio
Cabeza	26,5	34,3	31,0
Cola (exoesqueleto + patas)	65,7	73,5	69,0

Fuente: IMARPE

- **Características químicas**

De acuerdo a los análisis efectuados en los laboratorios del Instituto del Mar del Perú (IMARPE) acerca de la composición química del langostino se determinó que la cabeza tiene menor contenido proteico que la cola y en cambio es mayor el porcentaje de sales minerales debido a la naturaleza calcárea de la misma. Se indica dicha composición.

Cuadro 2.3. Composición química del langostino

Componente	Cabeza			Cola
	Mínimo (%)	Máximo (%)	Promedio (%)	promedio (%)
Agua	72,0	80,0	76,0	75,7
Proteínas	10,0	13,5	13,0	21,0
Grasa	1,2	4,2	1,5	1,7
Sales Minerales	4,8	6,1	5,9	1,6
Quitina más Indeterminados	3,2	5,0	3,6	-

Fuente : IMARPE

2.1.3. Producción del Langostino en el Perú

En el 2001 la producción mundial de langostinos ascendió a 4,2 millones TM, creciendo sostenidamente desde 1990 a un ritmo anual de 4,4%, impulsado principalmente por el dinamismo de la acuicultura (6,9% anual), actividad que concentró el 34,5% de la producción total, mientras que la extracción abarcó el 65,5% restante. Los productores más importantes fueron China, India, Indonesia y Tailandia que ofertaron conjuntamente el 57,7% del total.

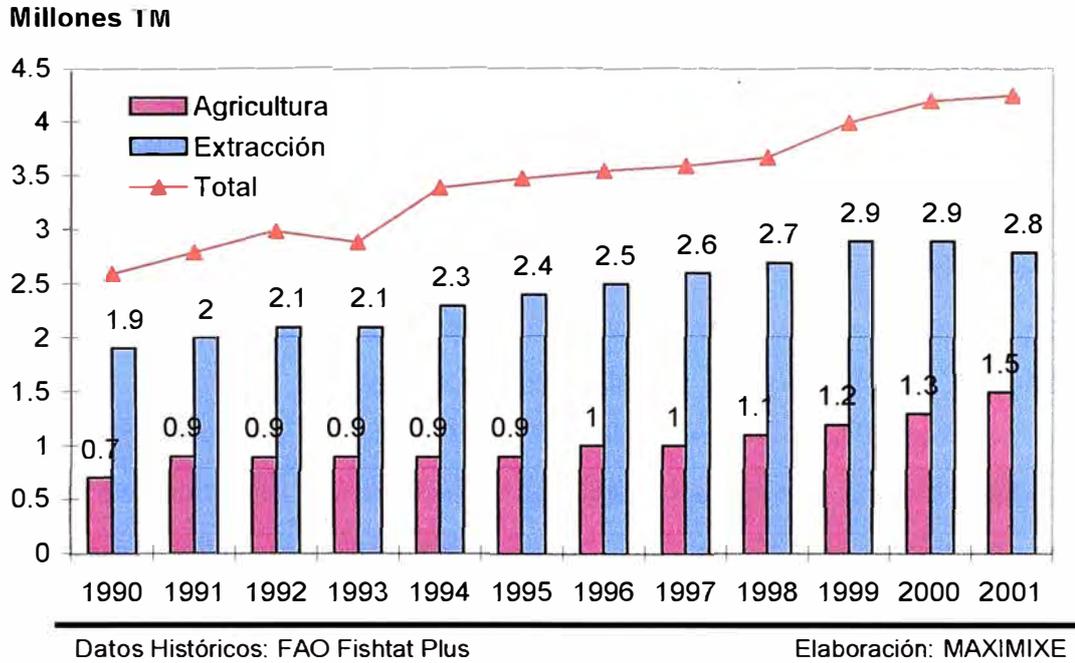


Fig 2.2. Evolución de la Producción Mundial de Langostinos 1990-2001

El langostino tiene una participación relevante en la culinaria mundial debido a la excelencia de su carne y su agradable sabor, siendo el ramo hotelero el que absorbe la mayor parte del volumen producido.

El cultivo del langostino *Penaeus* en el Perú se ha intensificado debido, principalmente, al aumento de la demanda mundial, a la disminución de los volúmenes obtenidos por extracción, la rentabilidad de su cultivo y a su gran importancia como generador de divisas. Se pretende alcanzar una mayor producción según la demanda y cotización internacional.

La industria langostinera en el Perú está establecida principalmente en Tumbes, donde las características ambientales son las óptimas para el desarrollo de la especie. Su desarrollo requiere manejos y acondicionamientos especiales en

las áreas de cultivo y dietas especiales a base de alimentos balanceados y raciones complementarias.

Actualmente la industria de langostinos viene recuperándose de los efectos negativos generados por una serie de eventos que afectaron su desempeño. A finales de 1998 el Fenómeno del Niño dañó la infraestructura y mermó la producción de las granjas langostineras.

En 1999 el sector fue afectado por la propalación del virus de la “mancha blanca” o “White Spot Syndrome Virus” (WSSV), tras lo cual la producción continuó descendiendo. A mediados del 2001 los precios internacionales iniciaron un descenso abrupto por casi un año, causando la disminución de los márgenes de comercialización del sector.

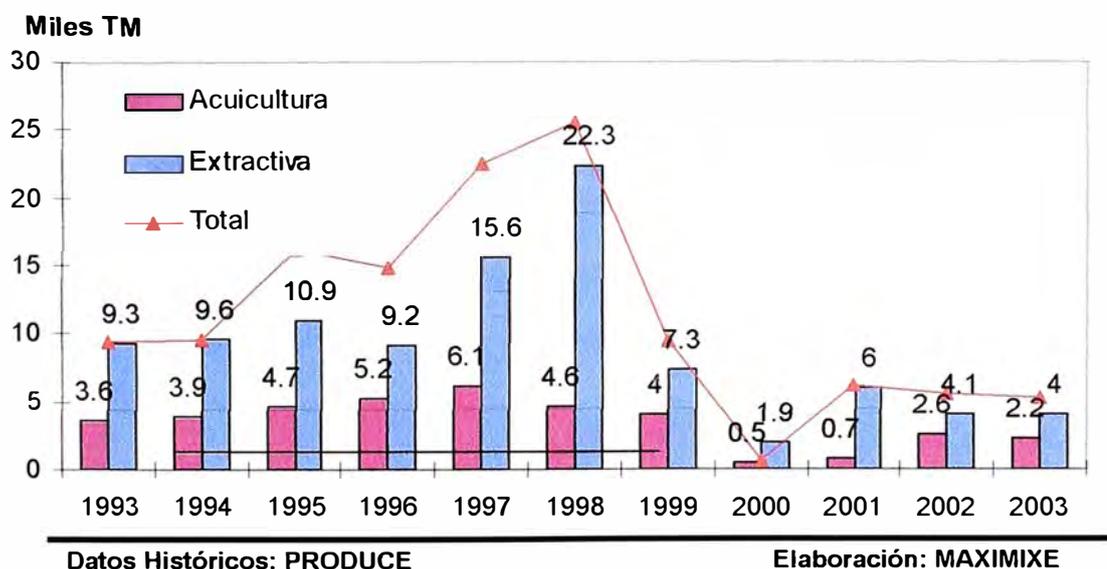
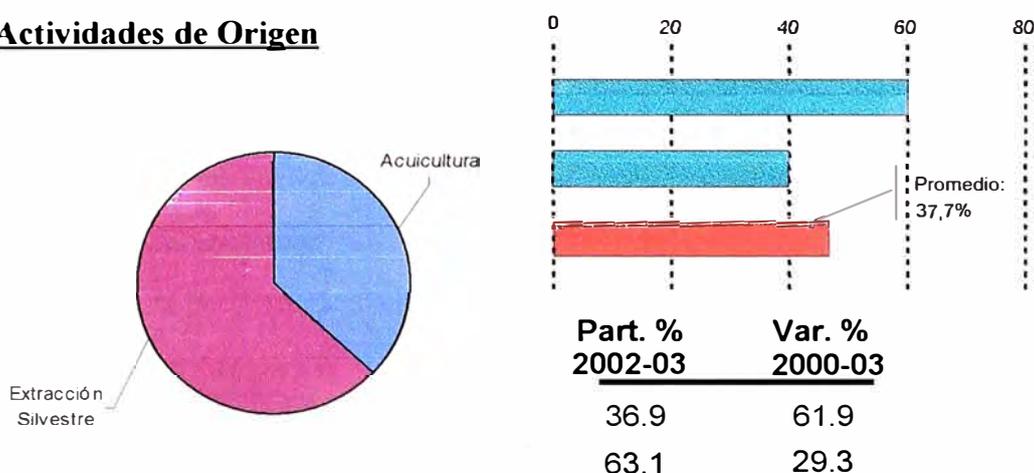


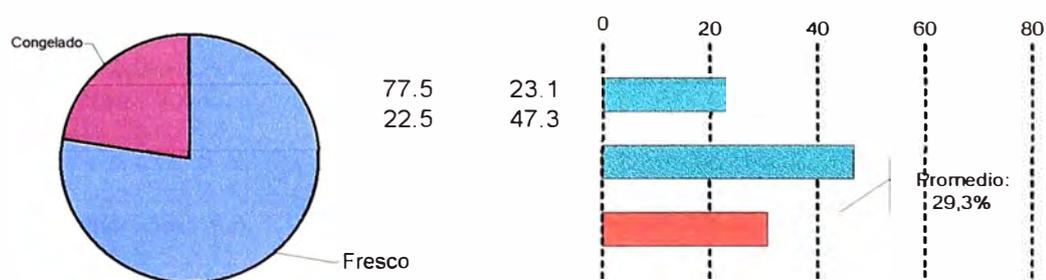
Fig. 2.3 Evolución de la producción de langostino según Actividad

La industria langostinera es una de las principales actividades de maricultura, ocupando un lugar importante en las exportaciones no tradicionales. En el 2002 la producción de langostinos ascendió a 6,7 mil TM ante la recuperación de la acuicultura, la cual representó el 38,6% del total producido. La extracción silvestre concentró el 61,4% restante, del cual el 87,6% se destinaron a congelados y el 12,4% se comercializaron como productos frescos.

Actividades de Origen



Extracción de silvestres según tipo de utilización



Fuente: PRODUCE

Elaboración: MAXIMIXE

Fig 2.4. Producción de Langostinos Panorama Reciente

Actualmente se encuentran operando en el Perú las siguientes empresas langostineras, todas concentradas en el departamento de Tumbes.

Cuadro 2.4 Principales empresas productoras de langostino

Empresa / Razón Social	Provincia	Distrito	Área Otorgada (Has.)
Acquatumbes S.A.	Tumbes	La Cruz	159,5
Acquatumbes S.A.	Tumbes	Corrales	68,5
Acquatumbes S.A.	Zarumilla	Zarumilla	394,0
Acquatumbes S.A.	Tumbes	Corrales	163,0
Acuacultura Técnica Integrada del Perú S.A.	Tumbes	Tumbes	186,0
Acuafarm S.A.	Zarumilla	Zarumilla	75,3
Acuafarm S.A.	Zarumilla	Zarumilla	67,1
Acuafarm S.A.	Zarumilla	Zarumilla	105,7
Baikal S.R.L.	Zarumilla	Zarumilla	65,5
Biología Técnica S.A.	Contralmirante Villar	Zorritos	-
Congelados y Exportación S.A.	Tumbes	Corrales	81,5
Corporación Refrigerados Yni S.A.	Zarumilla	Aguas Verdes	324,5
Corporación Refrigerados Yni S.A.	Zarumilla	Zarumilla	154,3
Corporación Refrigerados Yni S.A.	Zarumilla	Zarumilla	115,8
Criador El Guamito S.A.	Tumbes	Tumbes	200,0
Cultivo Comercial del Langostino S.A.	Tumbes	Tumbes	45,8
Domingo Rodas S.A.	Tumbes	Corrales	252,6
Domingo Rodas S.A.	Tumbes	Tumbes	54,1
Empresa Langostinera Atayasa S.A.	Tumbes	Tumbes	76,0
Empresa Langostinera La Bocana S.R.L.	Tumbes	Tumbes	106,0
Hector Manuel García Barrantes	Contralmirante Villar	Zorritos	110,0
Isla Bella S.A.	Zarumilla	Zarumilla	147,0
Isla Bella S.A.	Zarumilla	Zarumilla	78,7
Julio Vargas Elias	Zarumilla	Zarumilla	30,0
La Fragata S.A.	Zarumilla	Zarumilla	234,7
Langostinera Cardalito S.A.C.	Contralmirante Villar	Zorritos	79,3
Langostinera Feguza S.A.C.	Tumbes	Corrales	73,7
Langostinera Rio Chico S.A.	Tumbes	Tumbes	52,0
Langostinera Santa Cruz S.A.	Tumbes	Tumbes	53,0
Langostinera Santa Cruz S.A.	Tumbes	Tumbes	59,0
Langostinera Santa Elena S.A.	Tumbes	Corrales	30,0
Langostinera Latimar S.A.C.	Zarumilla	Zarumilla	55,2
Langostinera Santa Rosa S.A.	Tumbes	Corrales	67,1
Cultivos Marycielo S.R.L.	Zarumilla	Zarumilla	22,9
San Francisco S.R.L.	Zarumilla	Zarumilla	38,7
Natural Farm S.A.C.	Zarumilla	Zarumilla	55,7
Palo Santos S.R.L.	Tumbes	Corrales	77,0
P.E.L. Las Diatomeas S.R.L.	Tumbes	Tumbes	53,0
Ronaldo Rosillo Pérez	Zarumilla	Zarumilla	137,3
Slava S.R.L.	Tumbes	Tumbes	30,0
Victoria S.R.L.	Zarumilla	Zarumilla	115,3
Virazón S.A.	Zarumilla	Zarumilla	184,8
Virazón S.A.	Zarumilla	Zarumilla	59,6
Paracas S.A.	Zarumilla	Zarumilla	88,0
Aaron S.R.L.	Tumbes	Corrales	52,0
Bonifacio Alberto Zapata Saavedra	Tumbes	Pampas de Hosp.	4,5
Borsalino S.R.L.	Zarumilla	Zarumilla	76,3

A raíz de la proliferación del virus de la mancha blanca, en el 2000 algunas Las empresas langostineras optaron en el 2001 por la reconversión de procesos productivos implementando “sistemas bioseguros”, “intensivos” y “extensivos” que si bien implican una mayor productividad también son costosos.

Los sistemas intensivos y bioseguros son las técnicas preferidas dado que permiten controlar y alejar epidemias, aseguran la producción y calidad del producto y reducen costos. Unido a ello pueden ser implementadas en áreas que no son necesariamente aledañas al litoral.

Los “sistemas bioseguros” trabajan con semillas que no contienen el virus de la “mancha blanca”, mediante la utilización de sistemas de oxigenación y aguas del subsuelo o previamente tratadas, siendo lento el recambio de aguas, manteniendo parámetros necesarios para evitar la muerte del langostino. La implementación de dichos sistemas bordean los US\$ 75 mil por Ha. y se puede obtener un rendimiento de 4,2 mil TM por Ha.

Cabe mencionar que en los sistemas intensivos, los langostinos logran una mayor supervivencia y por ende una mayor producción respecto a los sistemas convencionales.

Cuadro 2.5. Desarrollo de Proyecto Langostinero Intensivo y Bioseguro

Área de cada Módulo	25 Has.
Inversión Total	US\$ 1,7 millones
Inversión Operativa inicial	US\$ 0,8 millones
Venta Anual de Langostinos	US\$ 1,5 a US\$ 2 millones
Producción Anual de Langostinos por Módulo	400 a 600 TM
Margen Mínimo sobre operación	22%
VAN	US\$ 0,8 millones
TIR	22,64 %

Fuente: PROMPEX

Elaboración: MAXIMIXE

Cuadro 2.6. Inversión y Rendimientos de Métodos de Cultivo de Langostinos

	Método Anterior	Método Nuevo (Bioseguro)
Inversión por hectárea (Incluyendo capital de trabajo)	US\$ 15 mil	US\$ 75 mil
Cosecha (kilos por hectárea cosecha)	1000 kg	7000 kg
Retorno (US\$ por hectárea cosecha)	5,5 mil	38,5 mil

Fuente : ALPE, S NP

Elaboración: MAXIMIXE

En el 2003 las exportaciones de la industria langostinera peruana se situaron en US\$ 16 millones, representando apenas el 23,3% del total exportado en 1998 cuando el sector se encontraba en pleno apogeo. Cabe destacar que en 1999 y 2000 las exportaciones descendieron en promedio 68,1% anualmente, como consecuencia de los efectos negativos del Fenómeno del Niño y el virus WSSV.

A partir del 2001 el sector langostinero experimentó los primeros resultados del proceso de reconversión industrial. Así, en el período 2001-2003 las exportaciones de langostinos crecieron 31,8% en valores y 53,3% en volúmenes, reflejando la caída del precio promedio de exportación (-14%) en línea con la caída de los precios internacionales.

El Perú exporta fundamentalmente colas de langostinos, congelados, con o sin caparazón, cuyos precios en el mercado externo son en promedio mayores a los de los langostinos enteros, siendo Estados Unidos el principal demandante.

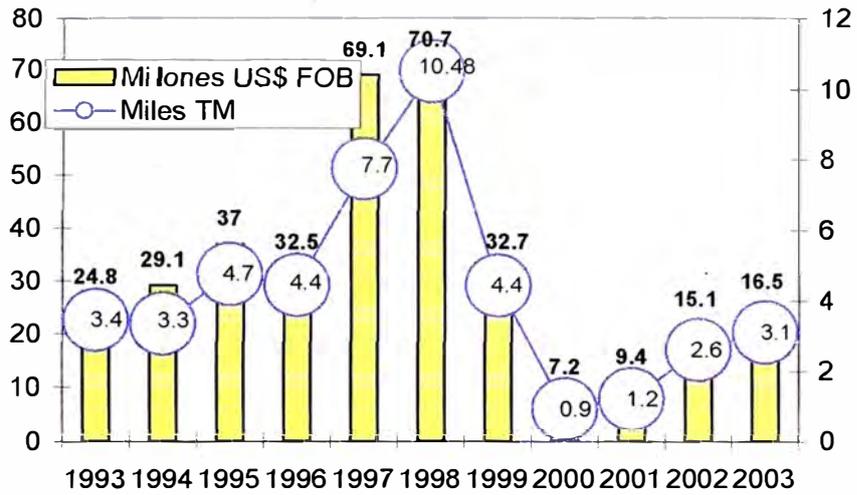
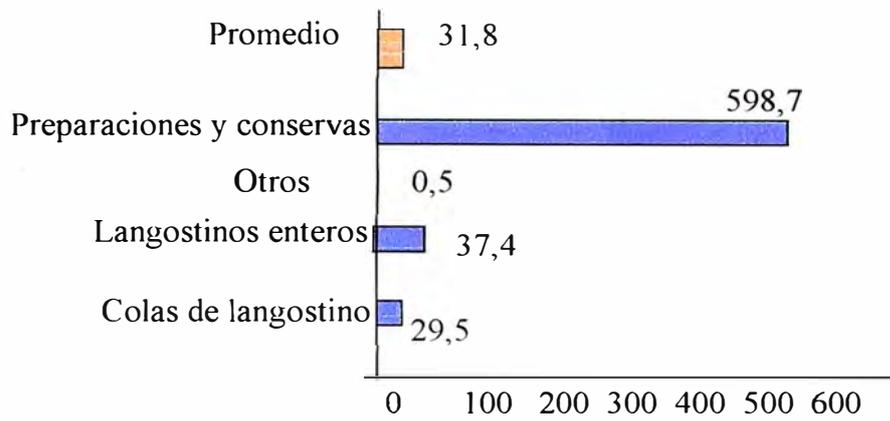


Fig 2.5. Evolución de la Exportación de Langostinos: 1993-2003

Crecimiento Promedio (%)



Participación Promedio

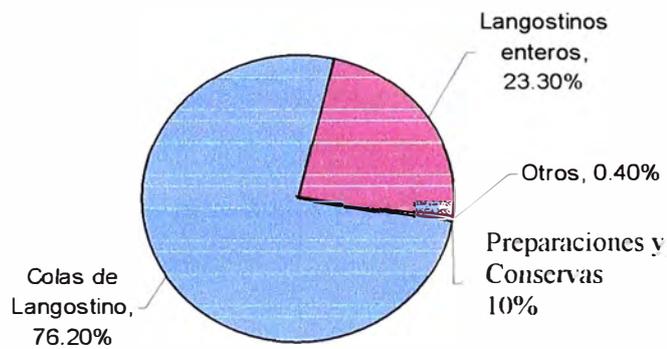


Fig 2.6. Exportaciones de Langostino por Rubros: 2001-2003

Ahora en el Perú hay una viabilidad técnica, modelo de gestión biológico de alta seguridad que permite producir más. Antes 2 TM / Ha año, ahora produce 40 TM/Ha año con métodos intensivos, aunque la inversión es costosa, dada la alta tecnología que usa (desarrollada por las empresas del sector).

Con ello se logra el récord de producción mundial en tres meses y medio que produce 16,2 TM de langostinos, es decir se puede hacer 3 ó 4 cosechas al año, pues puede vaciar la basura orgánica rápidamente con la tecnología. Inversión US\$ 100 mil por Ha.

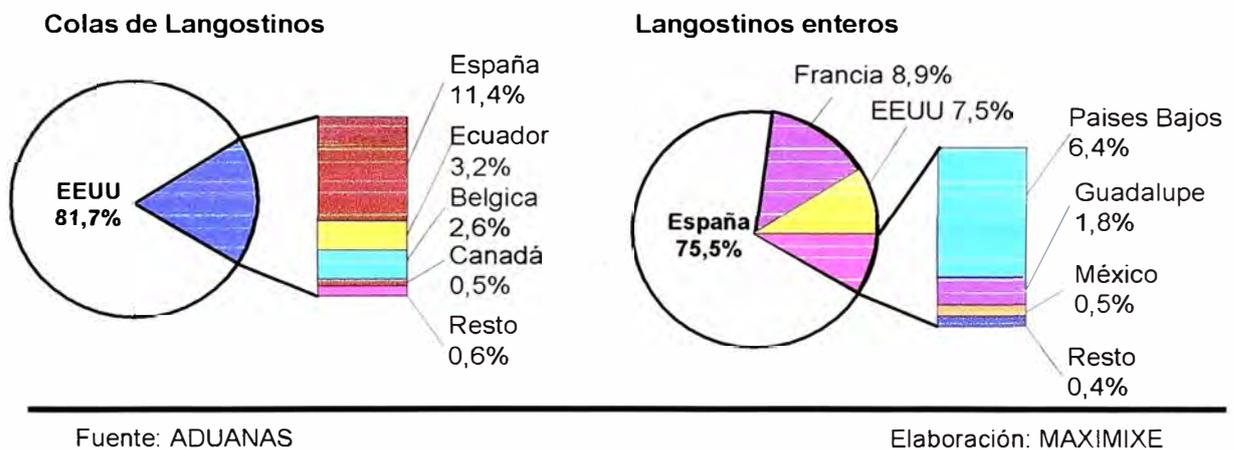


Fig 2.7. Principales destinos de Exportación Según Productos: 2003

De acuerdo a las tendencias, la industria langostinera en el Perú se está recuperando por lo cual se espera obtener grandes cantidades de residuos (cabezas) provenientes de las plantas congeladoras.

El cuadro 2.7 presenta las principales fortalezas y debilidades de la industria langostinera actual en el Perú.

Cuadro 2.7. Principales fortalezas y debilidades de la industria langostinera en el Perú

Fortaleza	Debilidades
<ul style="list-style-type: none"> • Disponibilidad de zonas de cultivo • Planificación de la producción e incremento de la productividad • Condiciones climáticas favorables en la zona norte (Piura y Tumbes) • Experiencia en el cultivo • Disponibilidad de la especie de mayor demanda (Vannamei) • Disponibilidad de insumos alimenticios • Inversión privada en el sector • Desarrollo de proyectos de investigación • Amplia disponibilidad de profesionales calificados • Relativa eficiencia en la transmisión de know how y desarrollo de tecnología propia 	<ul style="list-style-type: none"> • Altos costos en acondicionamiento de zonas de cultivo • Producción sensible a alteraciones climatológicas • Baja capacidad de inversión • Alta sensibilidad al desenvolvimiento de la economía • Alto nivel de informalidad

2.2. QUITINA

2.2.1. Naturaleza química

Se denomina quitina al polisacárido natural $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi- D-glucopiranososa, y debido a su semejanza estructural puede ser considerado como un derivado de la celulosa (figura 2.8), donde se observa que el grupo hidroxilo del C-2 ha sido reemplazado por grupos acetamido. Ambos polímeros cumplen una función de soporte.

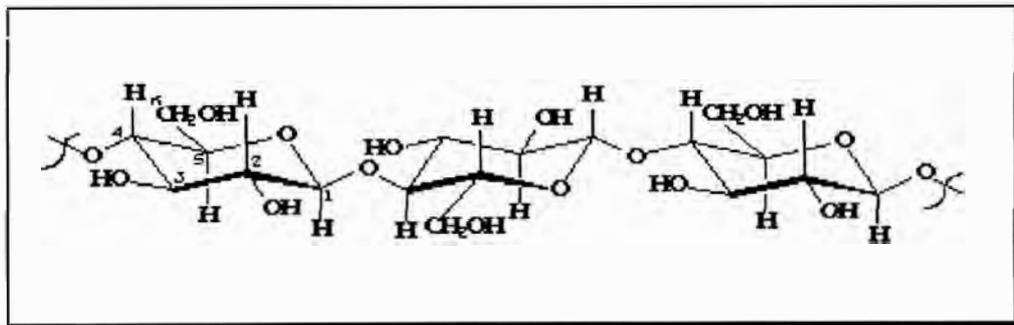


Fig 2.8. Estructura de la Celulosa

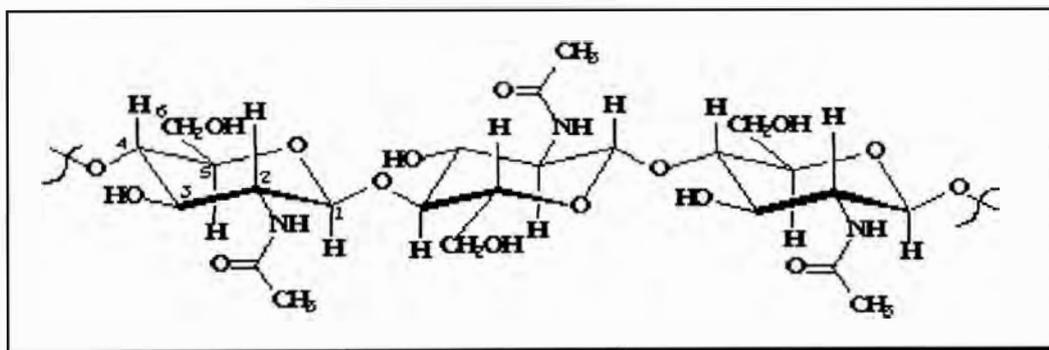


Fig 2.9. Estructura de la Quitina

2.2.2. Disponibilidad de la materia prima

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza ampliamente distribuido, especialmente en el reino animal y fungi, también existe en grupos taxonómicos menos evolucionados como los protozoos. Animales más evolucionados como los vertebrados han utilizado otros polisacáridos para sus estructuras de soporte, en las plantas la pared celular quitinosa se encuentra de forma semejante al de los hongos y mohos, quienes requieren considerable cantidad de nitrógeno en su alimentación. Por el contrario, las plantas fotosintéticas utilizan, casi exclusivamente, azúcares libres de nitrógeno (celulosa) para sus estructuras de soporte. Sin embargo se cree que la quitina compone la membrana celular de algunas plantas verdes menores como la Chlorophyceae [6].

Las estructuras quitinosas están presentes fundamentalmente en animales multicelulares y forman el exoesqueleto característico de los invertebrados. La quitina excepcionalmente constituye más de la mitad del total de la materia orgánica en estructuras quitinosas. Concentraciones mayores al 85% son encontradas en los artrópodos, los cuales están particularmente capacitados para sintetizar quitina [6]. No es de extrañarse entonces que esta sea precisamente una de las fuentes principales de obtención de la misma.

Los desechos de las industrias alimenticias procesadoras de langostas, camarones, cangrejos, jaibas, etc., conjuntamente con el llamado *krill*, son las fuentes principales de obtención comercial de quitina.

2.2.3. Descubrimiento.

La quitina fue descubierta por Henry Braconnot (1811) quien fue profesor de Historia Natural, director del Jardín Botánico y miembro de la academia de ciencias de Nancy, Francia [6], [7]. En la búsqueda de sus investigaciones sobre hongos, trató al *Agaric volvaceus* y otros hongos con álcalis caliente diluido y aisló la quitina, posiblemente algo contaminada con proteínas. De la destilación en seco de sus productos, el cual llamó "*fungine*", obtuvo un líquido que bajo la destilación con hidróxido de potasio producía amonio. Describió la ausencia de reacción entre la quitina y las soluciones de álcalis diluido, el compuesto formado con taninos, la degradación producida por ácido sulfúrico, la liberación de ácido acético y varias otras reacciones de la quitina. Además, estableció que su producto (Fungine) contenía más nitrógeno que la madera y concluyó que esta era una sustancia bastante distinta a aquellas encontradas en las plantas [6].

El término quitina proviene de un término griego que significa túnica o envoltura. Este nombre se lo dio A. Odir quien en un artículo sobre los insectos encontró que la sustancia que formaba la estructura de los insectos era la misma que formaba la estructura de las plantas [6]. A pesar de haber cometido un error al no encontrar el nitrógeno en la quitina, la estableció por primera vez la relación entre la cutícula de los insectos y el tejido de las plantas. A partir de este trabajo comenzó una gran controversia sobre la celulosa y la quitina (muchos consideran a la quitina un derivada de la celulosa), lo cual permitió un gran desarrollo en el conocimiento de la quitina.

Desde entonces la quitina ha sido aplicada en múltiples áreas, sin embargo, quien más ha recibido atención por parte de los investigadores es el quitosano, el cual es un derivado de la quitina y se obtiene por la desacetilación total o parcial de la misma. Braconnot ya había producido quitosano en sus estudios pero no fue capaz de detectarla y describir la transformación química. El

planteó que el álcali no alteraba sensiblemente a la quitina, pero bajo condiciones de ebullición con dióxido de sodio concentrado esta se disolvía parcialmente [7]. Esto se puede entender por la depolimerización del quitosano.

No fue hasta 1859, cuando Rouget encontró que la quitina, la cual había sido previamente mantenida bajo ebullición con hidróxido de potasio muy concentrado, se tornaba soluble en ácidos orgánicos. Él nombró a este nuevo compuesto “quitina modificada”, la cual se coloreaba violeta con soluciones de ácido y yoduro, mientras que la quitina se mantenía color marrón. El nombre de quitosano lo recibió posteriormente en un trabajo de F. Hoppe-Seyler en 1894 [6]

2.2.4. Propiedades.

La quitina es un sólido cristalino, su solubilidad es bastante restringida. Es casi insoluble en agua, solventes orgánicos, ácidos y bases diluidas, y resistente a la ruptura hidrolítica. Es soluble únicamente en N,N-dimetilacetamida (DMA) y N-metil-2-pirrolidona (NMP), ambos al 5% en cloruro de litio [8].

2.2.5. Obtención.

La producción de quitina por síntesis química no es técnicamente posible aunque pequeñas cantidades de quito-oligómeros se puede obtener por procedimientos apropiados. Actualmente la producción por vía biotecnológica no es atractiva económicamente. Las fuentes principales de obtención de quitina son las enormes cantidades de desechos de la industria pesquera.

Los procesos industriales empleados generalmente se componen de etapas de acondicionamiento de la materia prima donde se eliminan las impurezas que trae la misma y se hacen una reducción del tamaño para facilitar la manipulación y las etapas de reacción. Posteriormente la materia prima se somete a tratamientos ácidos y básicos para aislar la quitina del resto de la materia inorgánica y orgánica presente. Esta etapa de aislamiento consiste de tres pasos básicos:

- Separación de las sales de calcio o desmineralización
- Separación de las proteínas o desproteínización y
- Remoción de pigmentos o decoloración.

Si se desea recuperar alguno de los subproductos, como proteínas y pigmentos, se puede cambiar el orden en que se suceden estas etapas.

A pesar de la sencillez que a primera vista representa la obtención de quitina, una gran variedad de procedimientos ha sido reportada para su operación (cuadro 2.8). Esto debido fundamentalmente a que las propiedades físico-químicas de la quitina cambian dependiendo de la especie utilizada como materia prima y de los procedimientos empleados para su obtención [9]. Además, el uso al cual está destinada la quitina puede exigir diferentes propiedades y por lo tanto cambiar los procesos de obtención.

Una de las propiedades de la quitina que cambian en dependencia de la fuente de obtención, es su forma de empaquetamiento cristalino. Existen 3 formas polimorfas de quitina las cuales se nombran por α , β y γ . La α quitina es la más abundante y se puede obtener a partir de los crustáceos. Las quitinas obtenidas por los métodos que aparecen en el cuadro 2.8 son todas de forma α .

2.2.6. Composición química de los desechos quitinosos

En el cuadro 2.9, se presentan datos experimentales de composición química representativos de la biomasa, de los principales desechos quitinosos de importancia comercial en Iberoamérica. La composición química varía con la especie biológica y la época del año en rangos muy amplios para los distintos constituyente. Para los crustáceos, la composición del desecho en base seca está dada, típicamente, por proteína (13-58%), carbonatos y fosfatos de calcio (20.72%), lípidos (0.8-12.0%) y quitina (14-35%). El contenido de humedad varía, típicamente, en un rango de 50% a 80% en función del origen biológico y del manejo de los desechos previo a la recepción en la planta de procesamiento.

La selección del biodesecho a utilizarse como materia prima para la obtención de quitina y quitosano debe hacerse teniendo en cuenta las cantidades disponibles, la composición química, las impurezas incluida, la zona geográfica, la época del año y la aplicación deseada. Estas variables condicionarán inevitablemente los protocolos de proceso a emplear.

Cuadro 2.8. Condiciones empleadas para desproteínizar en la preparación de quitina

FUENTE	DESPROTEINIZACIÓN			
	Conc. NaOH (%) ^a	Temperatura (°C)	T (h)	Relación (p/v) ^b
Langosta	4	100	12x5(tratam)	1:5.5
	10	Ambiente	72	-
	10	100	2,5	1:50
	15	65	3	1:10
Langostino	3,5	65	2	1:10
	15	65	3	1:10
Cangrejo	4	80	3x2(tratam)	-
	2 KOH	90	2	1:20
	4	50	6	-
	5	90	2	-
	4	50	5	-
	5	65	1	1:15
	DESMINERALIZACIÓN			
	Conc. HCl	Temperatura (°C)	T (h)	Relación (p/v) ^b
Langosta	2N	Ambiente	5	1:9
	2N	20	4	-
	37%	Ambiente	18	1:10
	90% (Ac. Fórmico)	Ambiente	2	1:15
Langostino	1N	Ambiente	0,5	1:15
	1N	Ambiente	2	1:15
Cangrejo	1N	Ambiente	12x2(tratam)	-
	2.5%	20	1	1:10
	1N	20	3	-
	5%	Ambiente	24	-
	0,1N	Ambiente	-	Exceso
	1N	Ambiente	0,5	1:15

^a el % es peso de NaOH / peso de agua.

^b p/v se refiere a la relación peso de materia prima/ volumen de solución de NaOH.

Fuente: [10]

Cuadro 2.9. Composición química representativa de derivados tipos de desechos quitinosos industriales

FUENTE	COMPOSICION QUIMICA				
	Proteína (%) ^a	Ceniza (%)	Lípidos (%) ^a	Quitina (%) ^a	Astaxantina (mg/kg)
Litopenaeus stylirostris (cabeza de camarón)	42+/-1,8	20,5+/-0.5	2,4+/-0,02	35,5+/-2,1	88.2
Litopenaeus spp. (cáscara de camarón)	58,0+/-2,8	24,2+/-0,3	1,4+/-0,02	16,4+/-1,8	n.d
Desecho de langosta	23,1	33,7	2,2	20,2	983
Desecho de krill. (Euphausia superba)	41	23,0	11,6	24,0	n.d
Caparazón de callinectes spp.	13,1+/-1,2	72,4+/-0.5	0,8+/-0,1	13,8+/-0,2	36
Pluma de calamar (Dosidicus gigas)	55,3+/- 3,1	0,9+/-0,04	0,6+/-0,03	43,2+/-2,4	-

Fuente: [11], [12], [13]

(%)^a en base seca, promedio de tres mediciones +/- d.e

2.3. QUITOSANO

2.3.1. Naturaleza química

El quitosano es un copolímero de la N-acetilglucosamina y glucosamina, se obtiene, por lo general, de la quitina mediante la N-desacetilación alcalina y se caracteriza por su fracción de unidades $[\beta\text{-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranos}]$ presentes en la macromolécula.

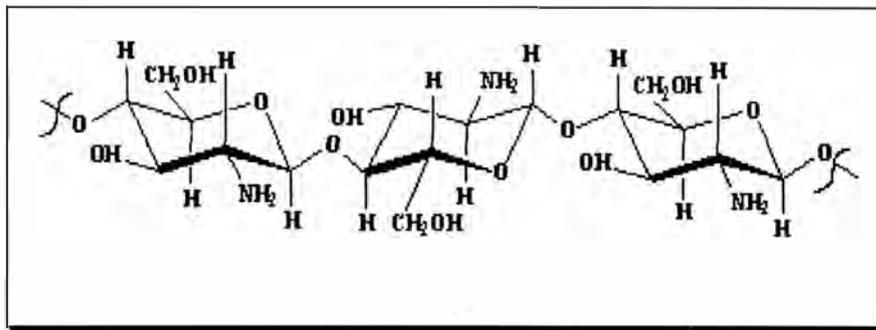


Fig 2.10. Estructura del Quitosano

2.3.2. Propiedades.

El quitosano es un polímero natural biocompatible, no tóxico, biodegradable, de alto peso molecular y que presenta bioactividad. Se lo prepara en forma sólida, en solución y en forma de fibra. Sus propiedades químicas y biológicas hacen de él un atractivo biomaterial.

Una propiedad importante del quitosano es su solubilidad. Para solubilizar el quitosano lo más utilizadas son soluciones de ácido acético hasta un 10% y 5% p/v, también se disuelve ligeramente en ácidos mineral diluidos (excepto ácido sulfúrico) [14].

Por quitosano se especifica a una quitina con un bajo número de grupos acetilos y por tanto, compuesta mayoritariamente por glucosamina. El interés

en el quitosano se debe a su alto contenido de nitrógeno: 8,69%, si se lo compara con una celulosa sustituida de tan sólo 1,25% .

El quitosano actúa como un floculante catiónico debido a su alto número de grupos $-\text{NH}_3^+$, que interactúan con coloides cargados negativamente. Tiene propiedad como humectante, viscosificante, quelante selectivo de iones metálicos.

El quitosano, como poliamina, sus grupos amino están disponibles para reacciones químicas y formación de sales con ácidos. El grupo hidroxilo primario $-\text{CH}_2\text{-OH}$ y el secundario, $-\text{CH-OH}$, son viables para formar derivados.

2.3.3. Obtención

El quitosano es poco frecuente encontrarlo en la naturaleza. Solo aparece en la pared celular de algunos hongos. Por eso es que prácticamente su única fuente de obtención es a partir de la quitina. La conversión de quitina a quitosano se produce mediante el tratamiento de la quitina con hidróxido de sodio concentrado (50%) y caliente, generalmente a temperaturas de 100 °C o mayores. El objetivo es remover algunos o todos los grupos acetilos presentes en el polímero.

El proceso de desacetilación está afectado por diferentes parámetros de reacción como son: temperatura, tiempo, concentración de álcalis, atmósfera utilizada, relación sólido/líquido, tamaño de partícula y las condiciones previamente aplicadas para aislar la quitina de partida. Este último parámetro, está afectada además por la especie utilizada como materia prima [15], [16]. Esto ha dado lugar a variados tratamiento de los cuales aparecen algunos resumidos en el cuadro 2.10.

Cuadro 2.10. Condiciones de desacetilación en la producción de quitosano

Materia Prima	ETAPA DE DESACETILACIÓN				
	Atmósfera ^a	Conc. de Álcalis	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación p/v
Langosta	A/N	55% KOH	100-140	0,5-15	1:100
Langostino	A	50% NaOH	30	14	1:56
	A	50% NaOH	30	48	1:42
	A	50% NaOH	30	72	1:28
	A	50% NaOH	100	2	-
Cangrejo	N	47% NaOH	60/100	1,2X1-4*	-
Camarón	N	50% NaOH	100	0,5-5	-
	A/N	50% NaOH	145-150	1/12, 1/4	1:10
	A	50% NaOH	60	2**	1:4
	V	50% NaOH	100	0,5X2*	1:15
Gambas	A	50% NaOH	30	24-144	1:14-56
	A	60% KOH	100	1	1:65
	A	50% NaOH	100	2	-
Krill	A	50%NaOH	80-96	1/3	-

^a Aire, N = nitrógeno, V = vacío, * tiempos de tratamientos alcalinos separados.

** secado con calentamiento

Fuente: [10].

2.3.4. Usos del quitosano

Las aplicaciones de la quitina y quitosano son muy amplias, existiendo sectores en los que su utilización es habitual y conocida y otros en los que constituye actualmente una interesante vía de investigación [17].

Fotografía

El quitosano tiene importante aplicación en fotografía debido a su resistencia a la abrasión, características ópticas y la habilidad de formar películas.

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.

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.

Cosméticos:

El quitosano se introduce en cremas humectantes (Espumas de afeitarse, cremas para la piel y el cuerpo), pues es una molécula que absorbe el agua. Algunos fabricantes de shampoo lo utilizan como ingrediente, ya que desarrolla una película que da protección y brillo al cabello. También son usados como esmalte para uñas.

Farmacéutico

El quitosano es soluble en agua acidificada. Esta solubilidad y su viscosidad (que puede hacerse más espesa o más ligera, según se requiera) son características que lo hacen aplicable a usos variados, así como su acción de "imán bioquímico", capaz de detectar sustancias nocivas. Por ejemplo, en el estómago humano, atrapa grasas como el colesterol y los triglicéridos, a los que conduce por el intestino capturados hasta evacuarlos. Así que una aplicación farmacéutica lo utiliza como regulador del peso corporal existiendo en la actualidad una gran variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero como atrapador de grasa en el estómago, mientras que también sirve como regulador de la presión arterial, consecuente a la disminución de grasas.

Industria:

Papel: Donde el principal insumo es la celulosa, el quitosano sirve para fijar y dar resistencia al papel.

Plástico: Una de sus más prometedoras aplicaciones podría ser como plástico biodegradable, sustituyendo al plástico tradicional derivado del petróleo, uno de los materiales más utilizados en el mundo y más difíciles de degradarse, lo que genera mucha contaminación.

Alimentaría: En la industria de alimentos se utiliza para dar consistencia y viscosidad a los aderezos para ensaladas y mayonesas, mientras que en las frutas y verduras frescas sirve como un protector antimicrobiano.

Tratamiento de agua:

- Agente floculante, agente coagulante, tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas, remoción de metales, etc.

2.4. Mecanismo de adsorción de metales

La complejidad de la estructura de la materia de origen biológico determina que sean varios los caminos por los cuales el ión metálico puede ser capturado por el biopolímero y en algunos casos éstos no son muy bien entendidos.

La bioadsorción de metales se basa en varios mecanismos que difieren de acuerdo a las especies utilizadas. De las investigaciones realizadas, se sabe que el metal es retenido por mecanismos complejos, principalmente:

- Intercambio iónico
- Complejamiento
- Adsorción física por fuerzas de Van der Waals y
- Atrapamiento Inter e intracapilar como resultado de gradientes de concentración.

Hay varios grupos funcionales en un biopolímero que podrían atraer a iones metálicos y que son los siguientes:

- Grupo amida
- Grupo acetamida
- Grupo amino
- Grupo hidroxilo, etc.

Los mecanismos de remoción de los iones metálicos ocurren en general en forma simultánea, estos son [18], [19].

A. Acumulación Intracelular:

Mecanismo dependiente del metabolismo celular, el cual se da como es obvio sólo con células de biomasa viviente; ocurre mediante el transporte de iones metálicos a través de la membrana celular y está asociado con un mecanismo de defensa en los microorganismos, los cuales reaccionan en presencia de los metales tóxicos. En este caso, la bioadsorción no es inmediata y el sistema de transporte puede ser del mismo tipo que el utilizado por los iones normales como potasio, sodio, magnesio, calcio y oligoelementos a nivel de trazas.

B. Adsorción Física.

Esta asociada con las fuerzas de Van der Waals. Estudios realizados han demostrado que la superficie de los polisacáridos contienen una alta densidad de carga negativa debido al estado iónico de los grupos funcionales tales como: hidroxilo, amino, amida, carboxilato, etc., los cuales contribuyen a la interacción con los iones metálicos de la solución.

Este tipo de adsorción se caracteriza por ser de poca especificidad y fácil desorción.

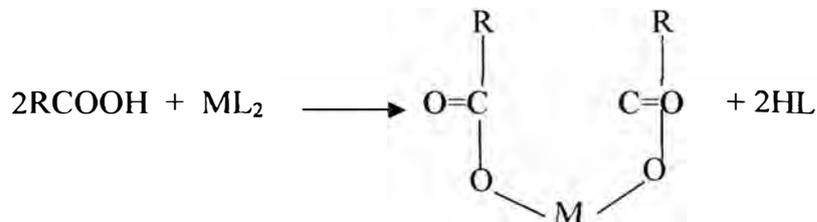
C. Intercambio Iónico

Es uno de los principales mecanismos responsables de la remoción de metales desde una solución.

Los polisacáridos, que son la unidad básica de la biomasa, al ponerse en contacto con una solución cargada de iones, producen la adsorción, ya que

pueden ser capturados por grupos funcionales que poseen la propiedad de intercambio iónico principalmente hidroxilo y carboxilo que se encuentran en la cadena de polisacáridos, de tal manera que los iones metálicos presentes, son intercambiados por otros iones como protones, sodio, potasio, amonio, etc.

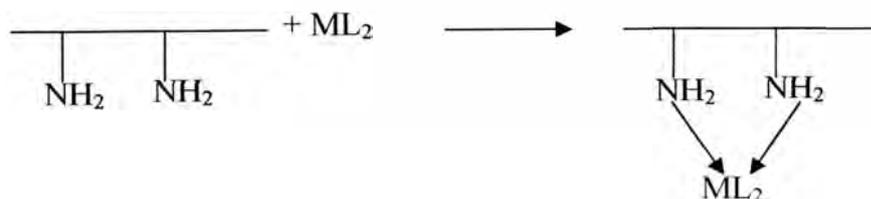
Una reacción típica de intercambio iónico entre el grupo carboxilo y un ión metálico es el siguiente:



D. Reacción de Complejamiento:

Este es el principal mecanismo de la reacción de bioadsorción, en que el metal puede ser removido a través de la formación de complejos intra o interpartícula de la cadena polimérica después de la interacción entre el metal y los grupos funcionales activos.

Se ha observado que los principales grupos funcionales responsables del mecanismo de acomplejamiento, son los grupos amino y sulfidrilo:



E. Precipitación:

Este mecanismo también está asociado al metabolismo celular. En este caso la remoción de iones metálicos está asociada al sistema de defensa de los microorganismos, los cuales reaccionan en presencia de algún elemento tóxico produciendo compuestos que favorecen la precipitación de los iones, por lo que el mecanismo estaría basado en el atrapamiento de los iones metálicos en forma de microdepósitos insolubles [20].

La biomasa es un material inmovilizado en forma de partículas suspendidas en un medio acuoso y por lo tanto presenta baja densidad de partículas en un gran volumen de solución donde la biomasa se mantiene flotando y en donde el proceso de separación sólido-líquido es muy bajo.

Una alternativa interesante consiste en obtener el biopolímero lo más purificado posible, creando un material sólido de granulometría adecuada, con buenas propiedades mecánicas y con un área superficial de alto contacto que permita mejorar el proceso de adsorción de iones metálicos pesados a través de columna de adsorción. De esta manera, el uso del material adsorbente en ciclos de adsorción- desorción consecutivos, mejoraría sustancialmente su potencial aplicación en la captura de metales valiosos.

2.5. Teoría de la adsorción sólido-líquido

El proceso de adsorción sólido-solución puede ser descrito como la distribución de especies iónicas entre las dos fases [21], [22],[23].

El proceso de adsorción es una manifestación de la tensión superficial e involucra un decrecimiento de la energía libre del sistema.

Las interacciones comprendidas en la adsorción pueden ser de varios tipos, desde las debidas a las débiles fuerzas de Van der Waals, hasta aquellas en que se producen enlaces fuertes que se conocen como interacciones químicas.

Todos los procesos de adsorción son exotérmicos y el decrecimiento en el contenido de calor del sistema se denomina calor de adsorción.

Se puede dividir el proceso de adsorción en dos tipos:

- Adsorción física y
- Adsorción química

Las características de estos dos tipos de adsorción se resumen como sigue:

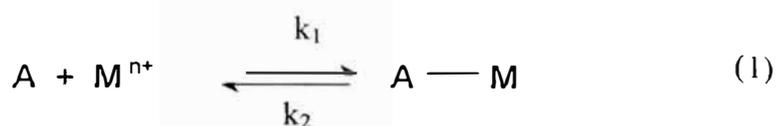
Cuadro 2.11. Características de la adsorción física y química

ADSORCION FÍSICA	ADSORCION QUÍMICA
Fuerza de Van der waals	Fuerzas a través de enlaces específicos
$\Delta H_{ADS} < 10$ kcal/mol	$\Delta H_{ADS} > 20$ kcal/mol
Energía de activación baja	Energía de activación alta
Adsorción posible en multicapas	Adsorción en monocapa
Desorción fácil(reversible)	Desorción difícil (irreversible)

Para explicar estos procesos se usa la isoterma de Langmuir que es probablemente la más conocida de todas las isotermas, principalmente por la sencillez de la ecuación misma. Así, la isoterma que describe el fenómeno de

la adsorción de un ión metálico de una solución sobre un sólido, resulta del equilibrio que se establece entre la fase solución (ión de un metal en un medio acuoso) y la monocapa del adsorbato parcialmente formada. Se interpreta como un equilibrio dinámico que se alcanza al igualarse la velocidad de adsorción del elemento metálico y la velocidad de desorción de estos iones desde el sólido.

Si para la reacción de adsorción siguiente:



$$B = \frac{[A-M]}{[A][M^{n+}]} \quad ; \quad B = k_1/k_2 \quad (2)$$

Donde:

A = sitios activos del biopolímero.

M^{n+} = ión metálico

A-M = producto en la superficie del polímero.

k_1, k_2 = constantes de velocidad.

B = constante de equilibrio de adsorción.

Si designamos por α a la fracción de la superficie cubierta, $(1-\alpha)$ a la fracción de sitios activos disponibles y c_{eq} a la concentración del ión metálico en la solución.

Entonces,

$$k_1 c_e (1-\alpha) = \text{velocidad de adsorción.} \quad (3)$$

$$k_2 \alpha = \text{velocidad de desorción.} \quad (4)$$

En el equilibrio dinámico:

$$k_1 c_{eq} (1-\alpha) = k_2 \alpha \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{k_1 \cdot c_{eq}}{k_2 + k_1 \cdot c_{eq}} \quad (6)$$

$$\text{Definiendo: } \alpha = \frac{q}{q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Donde:

q = Es la cantidad de soluto adsorbido sobre el sólido.

$q_{m\acute{a}x}$ = cantidad de soluto necesario para formar la monocapa en el sólido.

Por lo tanto:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot k_1 \cdot c_{eq}}{k_2 + k_1 \cdot c_{eq}} \quad (8)$$

$$q = \frac{q_{\max} \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot c_{eq}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot c_{eq}} \quad (9)$$

Finalmente queda:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot B \cdot c_{eq}}{1 + B \cdot c_{eq}} \quad \text{Ec. De Langmuir sólido-solución} \quad (10)$$

Para concentraciones bajas:

$$B \cdot c_{eq} \ll 1$$

Por lo tanto, la ecuación se reduce a:

$$q = q_{\max} \cdot B \cdot c_{eq} \quad (11)$$

En la que la adsorción es proporcional a la concentración.

Para concentraciones altas, la ecuación queda:

$$q = q_{\max} \quad \text{En que la adsorción se hace constante.} \quad (12)$$

Esto se puede apreciar claramente en la figura siguiente:

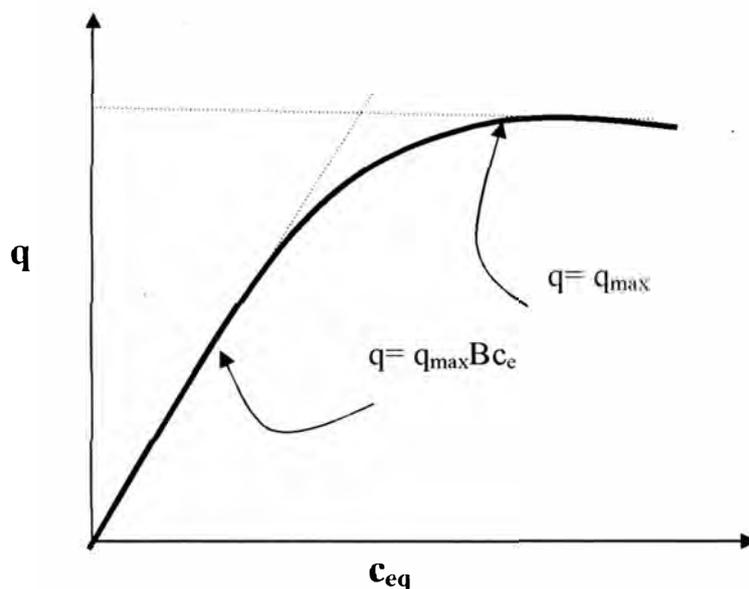


Fig 2.11. Curva típica de adsorción de iones metálicos

Si la cantidad adsorbida, “q” se denomina como concentración superficial C_s , la primera parte de la curva (concentraciones bajas) puede escribirse como:

$$C_s = q_{\text{máx.}} \cdot B \cdot c_{\text{eq}} \quad (13)$$

Definiendo:

$$\beta = q_{\text{máx.}} \cdot B \quad (14)$$

$$C_s = \beta \cdot c_{\text{eq}} \quad \text{y} \quad \beta = C_s / c_{\text{eq}} \quad (15)$$

Donde β se denomina coeficiente de adsorbabilidad.

La representación gráfica es la siguiente:

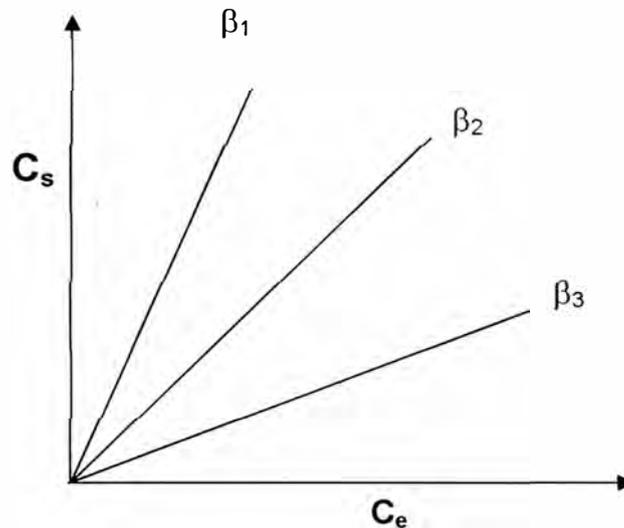


Fig 2.12. Coeficientes de adsorbabilidad para diferentes solutos

Al comparar distintos solutos que se adsorben sobre un mismo sólido (biopolímero), es válido decir que habrá mayor adsorción para aquel soluto que tenga mayor coeficiente de adsorbabilidad.

Finalmente, se representa la isoterma de Langmuir completa como:

$$\boxed{\frac{c_{eq}}{q} = \frac{c_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{B \cdot q_{m\acute{a}x}}} \quad (16)$$

Donde se grafica $\frac{c_{eq}}{q}$ vs c_{eq} , siendo la pendiente $\frac{1}{q_{m\acute{a}x}}$

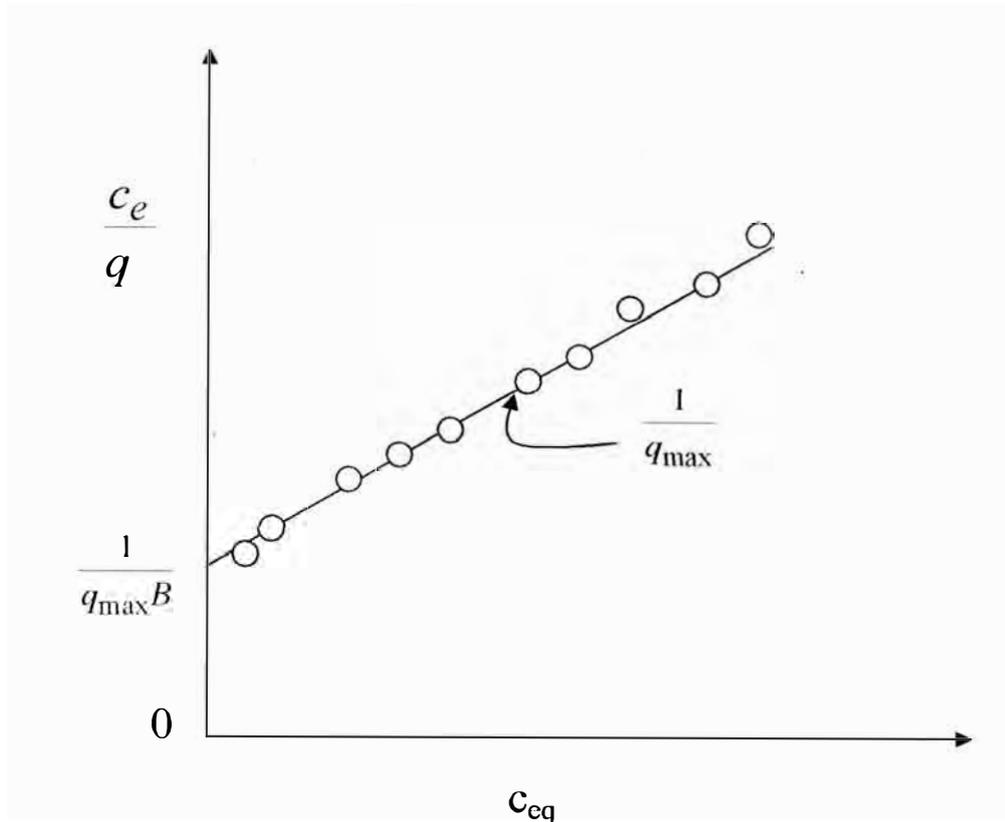


Fig 2.13. Representación de la ecuación de una isoterma de Langmuir típica.

Otra isoterma de uso común es la isoterma de Freundlich. Esta es una isoterma empírica cuya ecuación es la siguiente:

$$q = K \cdot c_{eq}^n, \text{ o bien } q = K \cdot c_{eq}^{1/n} \quad (17)$$

donde K , n y $1/n$ son constantes y en que:

q = cantidad de iones adsorbidos por gramo de adsorbente

c_{eq} = concentración del ion en el equilibrio.

Tomando la expresión logarítmica de la ecuación, permite obtener una línea recta, que es una forma habitual de presentar los resultados de adsorción de acuerdo con Freundlich.

$$\text{Ln } q = n \text{ ln } c_{\text{eq}} + \text{ln } K$$

(18)

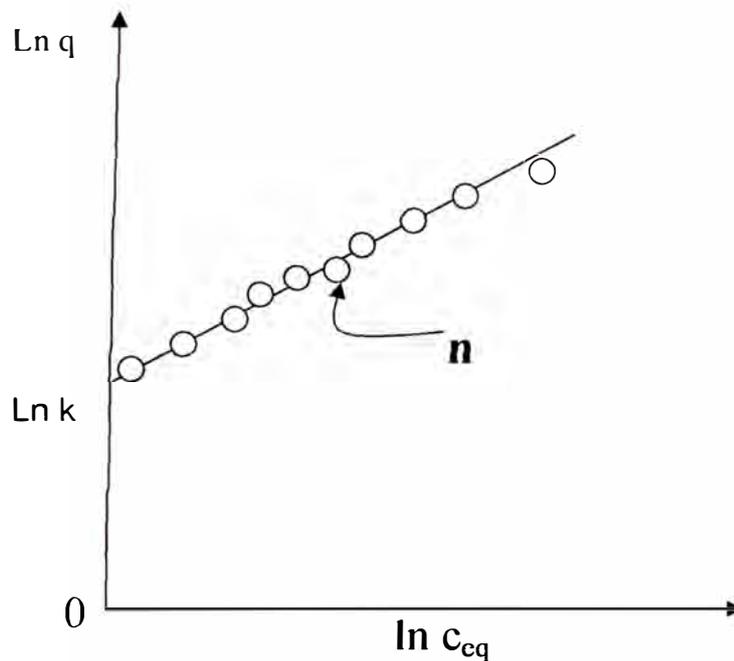


Fig 2.14 Representación de la ecuación de Freundlich

Es importante señalar que todos estos modelos solo pueden ser aplicados manteniendo algunos parámetros constantes como:

- Temperatura
- Granulometría
- Velocidad de agitación de la solución (método batch)
- Concentración del adsorbente
- pH de la solución y
- Tiempo de agitación.

La cantidad de metal adsorbido es habitualmente medido por el parámetro q [18].

$q =$ mg de soluto por gramo (mol) de material adsorbente, y $q_{\text{máx}} =$ cantidad máxima de iones (mg) que se pueden acumular por gramo (mol) de material adsorbente (Saturación de la monocapa del biopolímero en condiciones “lote”).

2.5.1. Efecto de algunos parámetros sobre el proceso de adsorción

Temperatura: Es un factor importante en la velocidad de extracción de iones metálicos, como se puede ver en la fig 2.15

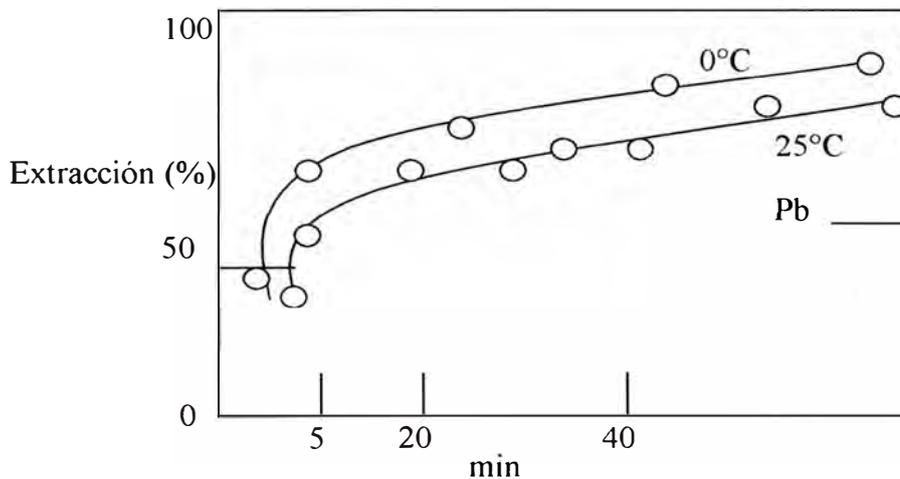


Fig. 2.15. velocidad de extracción de plomo de una solución 0,44 mM (50 mL) por 200 mg de quitosano a 0°C y 25°C

Sin embargo, no hay una regla general para predecir la influencia de la temperatura sobre la extracción de iones metálicos y por lo tanto puede esperarse variaciones en ambas direcciones.

Tamaño de las partículas: El tamaño de las partículas del adsorbente es otro factor que influye en la capacidad de retención de iones metálicos. Las partículas de granulometría menor realizan la remoción de los metales de una manera más rápida y en mayor extensión que el adsorbente de granulometría mayor, debido principalmente a una mayor área superficial específica disponible para la extracción. Este hecho está de acuerdo con las conocidas reglas utilizadas en cromatografía, en donde, se conoce que mientras menor es el tamaño granular del adsorbente, menor es el volumen de adsorbente necesario para la operación de cromatografía y las condiciones de equilibrio son alcanzadas más rápidamente.

Velocidad de agitación: Con el fin de obtener resultados reproducibles, la agitación de la solución de iones metálicos (en condiciones lote) con el sólido extractante debe ser constante y enérgica.

pH de la solución: Es uno de los parámetros más importantes, debido a que afecta fundamentalmente el estado en que se encuentran los iones metálicos en solución, la actividad de los grupos funcionales existentes en el polímero y también la competencia que existe entre los diferentes iones por adsorberse [18].

La máxima remoción de iones metálicos, se alcanza generalmente a un pH cercano a la neutralidad. La disminución de la adsorción con la disminución del pH se debe probablemente a la disminución de la capacidad de disociación de los grupos funcionales existentes en el adsorbente biopolímero. En cambio a altos valores de pH, la adsorción disminuye o simplemente no ocurre debido a la formación de hidróxidos insolubles, los cuales no pueden participar en la interfase adsorbente-solución. Es decir, el estado en que se encuentran los

componentes de la solución influirá en la tendencia de estos a participar, formar complejos o adsorberse sobre el área superficial activa del adsorbente.

La precipitación dependerá tanto de la concentración del ion metálico como del pH de la solución y por lo tanto, se puede plantear la construcción de diagramas de concentración del ion metálico con el pH para representar el equilibrio de las reacciones de hidrólisis de los metales que interesa estudiar. De esta manera es posible obtener información del estado en que se encuentran los componentes de la solución: como ión en la solución, como hidróxido o como complejo, lo que determinará si el metal puede ser adsorbido o no desde la solución, por ejemplo de la fig. 2.16 se puede observar que el cobre a un pH de 6 tiene una solubilidad de 20 mg/L y a un pH de 8 la solubilidad es de 0,05 mg/L, mientras que otros metales tales como el cromo y zinc son solubles en condiciones alcalinas y ácidas. El cromo alcanza su menor solubilidad teórica de 0,08 mg/L a un pH de 7,5; si queremos eliminar el cromo y el níquel presentes en una misma solución, debe ser elegido un mismo valor de pH que precipite ambos iones. Es común utilizar un pH de 9,0 – 9,5 para precipitar ambos metales.

El pH también tiene un efecto sobre el potencial Z que es un parámetro asociado a la carga superficial negativa existente sobre un polímero adsorbente determinado [24]. Valores por debajo del punto isoeléctrico (pH alto) implica que existe una cierta carga superficial negativa, lo que trae como consecuencia una atracción sobre las cargas positivas existentes sobre los iones metálicos hacia el sólido adsorbente. Pero al disminuir el valor del pH, la carga superficial sobre el adsorbente adquiere carga positiva, lo cual inhibe el acercamiento de los iones con carga positiva.

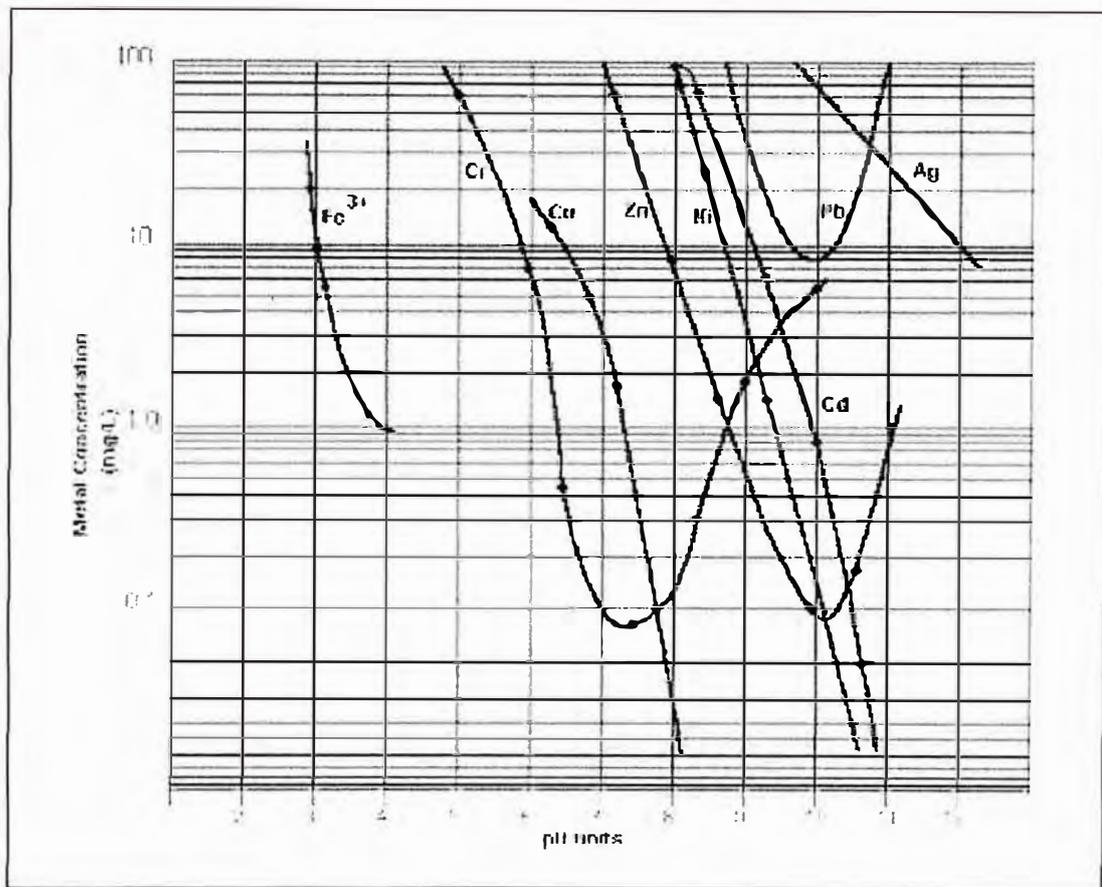


Fig 2.16. Diagrama de solubilidad de hidróxidos metálicos

Tiempo de agitación: El tiempo de agitación (método lote) debe mantenerse constante, para lograr las condiciones de equilibrio de adsorción.

Concentración del adsorbente: La concentración del adsorbente influye lógicamente en el parámetro $q_{\text{máx}}$, es decir, a mayor concentración del adsorbente mayor capacidad de adsorción de iones, pero aparentemente existe una concentración óptima, puesto que a concentraciones demasiado altas del adsorbente, pueden producirse interferencias entre los sitios activos existentes.

Además se ha encontrado que existen metales que tienen tendencia a adsorberse más que otros, influyendo claramente en el parámetro $q_{\text{máx}}$ [18].

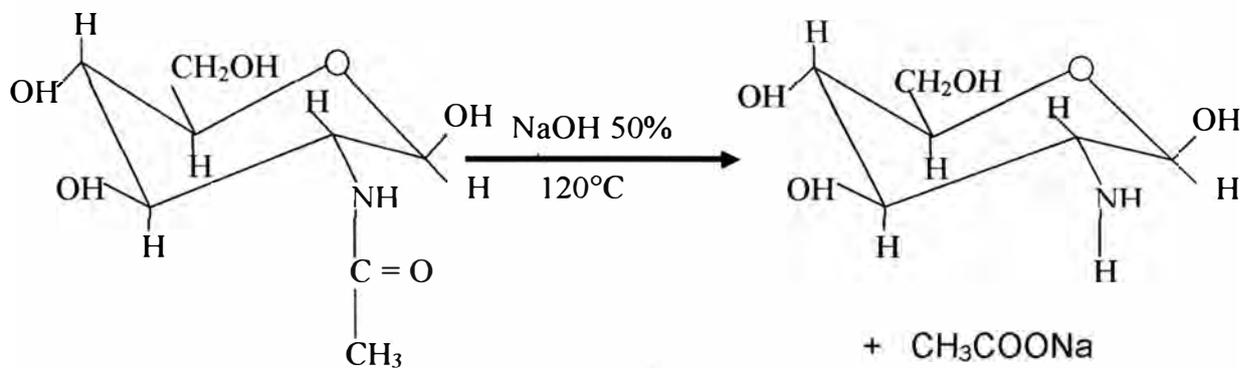
Se ha encontrado una regla muy general que dice que “La capacidad de adsorción de un ion metálico sobre un sólido adsorbente se incrementa con el número atómico y la valencia de dicho ion”.

CAPITULO III

TECNOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN DE QUITINA Y QUITOSANO

3. Tecnología de la extracción de quitina y la obtención de quitosano

El aislamiento de la quitina consiste primero en aplicar una operación de desproteinización a 20°C utilizando NaOH (6 a 10% p/p), posteriormente una desmineralización con HCl a 20°C (10% v/v). La conversión en quitosano se hace por desacetilación termoalcalina de la quitina a 120°C utilizando NaOH (50% p/p).



Se elige este método porque permite extraer altas concentración de proteínas y minerales, obteniendo además un alto porcentaje de desacetilación (70-85%).

3.1. Procedimiento experimental a nivel laboratorio

3.1.1. Preparación de la materia prima.

Las cabezas de langostino rojo son descongeladas, lavadas con agua para eliminar materia orgánica u otro material extraño adherido a la superficie y escurridas hasta no gotear a temperatura ambiente, posteriormente se



Fig. 3.1 Descongelamiento y lavado de las cabezas de langostino

procede a una reducción de tamaño del material entre 1 a 1,5 cm para facilitar el contacto íntimo entre los reactivos líquidos y los sitios activos, evitando fracciones finas para reducir la pérdida de partículas en las etapas de separación sólido-líquido. La reducción de tamaño se hace en una licuadora doméstica.

3.1.2. Aislamiento de la quitina

A pesar de la gran abundancia de métodos reportados en la literatura, en este trabajo no se recurre a ninguno de ellos, debido a que en muchos casos emplean demasiados tratamientos, en otros casos los tiempos de reacción son muy largos o se emplea temperaturas superiores en el proceso de desmineralización. La combinación de estos factores puede contribuir a la

degradación del polímero. En su lugar se desarrolla una nueva metodología acorde con las condiciones de la materia prima utilizada.



Fig. 3.2 Cabezas de langostino limpias y escurridas

3.1.3. Procedimiento

a) Proceso de desproteinización

Se trabaja con muestras de 20 g de cabeza de langostino rojo húmedo y molido, el cual se coloca en un vaso de 600 mL.

- Se agrega al vaso que contiene la muestra 160 mL de NaOH, y se mantiene el sistema con agitación constante a temperatura ambiente durante 2 h.
- Este procedimiento se efectúa manteniendo la relación entre la fase sólida compuesta por los fragmentos de la cabeza de langostino rojo y la líquida de la solución básica en la proporción de 1/8, expresada en kilogramos de sólido por litro de solución y variando la concentración de la solución básica en 6, 8 y 10 % (p/p).
- A fin de evaluar el tiempo mínimo de la desproteización de las muestras, se toman alícuotas de 500 μ L de las soluciones básicas cada 10 minutos, las cuales son evaluadas en la prueba de Biuret.
- Finalizado el tiempo, se filtra separando la parte sólida de la solución.
- Las cabezas de langostino rojo se lavaron con agua hasta la neutralidad.

Análisis de contenido de proteínas por el método de Biuret

- Se toman 3 alícuotas de 500 μ L de la solución cada 5 minutos y se coloca en tubos de ensayo que contienen 7 mL de reactivo de Biuret.
- Se calienta por espacio de 15 minutos a 37 °C y luego enfriar hasta temperatura ambiente.
- Se mide la absorbancia UV a $\lambda = 540$ nm.



Fig. 3.3. Desproteinización

b) Proceso de desmineralización.

- Las cabezas de langostino rojo desproteinizadas, lavadas y escurridas se someten, a un ataque ácido con el propósito de retirar los minerales.
- Se agrega al vaso de 600 mL una solución de HCl al 10 % (v/v) y se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente por 30 minutos.
- Este procedimiento se efectúa variando la relación entre la fase sólida compuesta por los fragmentos de la cabeza de langostino rojo y la líquida de la solución ácida en las proporciones de 1/8, 1/10 y 1/12, expresada en kilogramos de sólido por litro .

- A fin de evaluar el tiempo mínimo de desmineralización de las muestras, se toman alícuotas de 1 mL de las soluciones ácidas cada 4 minutos, las mismas que se titulan con una solución de NaOH 0,1 M utilizando para ello una microbureta, las mediciones son por triplicado.
- Se procede a neutralizar el producto mediante sucesivos lavados con agua potable y finalmente se enjuaga con agua destilada.

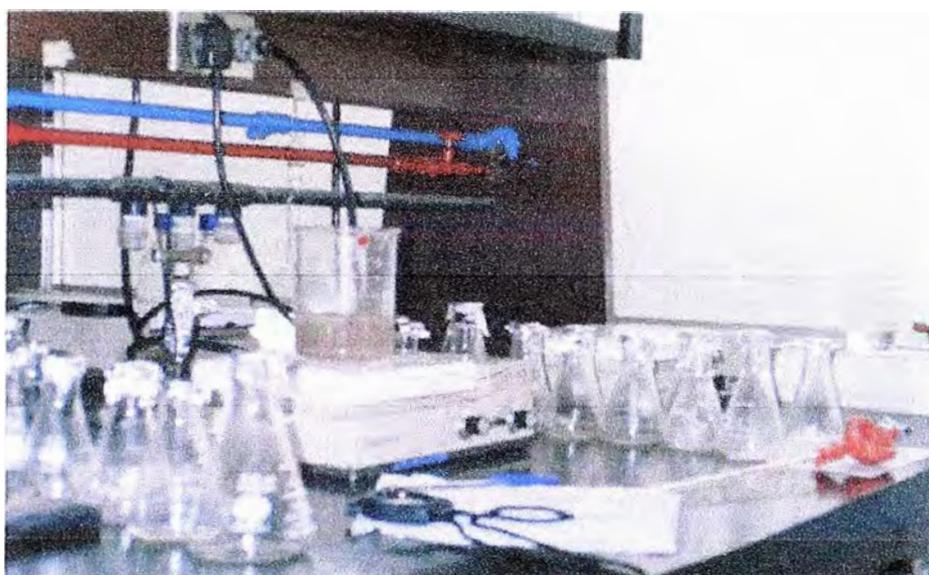


Fig. 3.4. Desmineralización

3.1.4. Obtención de Quitosano.

Para la obtención de quitosano tampoco se utiliza ninguno de los métodos reportados en la literatura. En lugar se desarrolla una nueva metodología acorde con las condiciones de la materia prima utilizada de modo que permita contar con un producto final con características apropiadas para el uso que posteriormente se le dará.

La quitina obtenida anteriormente (20 g) se introduce en un balón redondo de 1L de capacidad, luego se somete a un tratamiento básico drástico introduciendo 200 mL de NaOH al 50 % (p/p) manteniendo una relación

sólido/líquido de 1:10 y a una agitación que permitiera movilizar permanentemente todo el producto, a una temperatura de 120 °C durante 4 horas, tomando muestras del producto en cada hora para evaluar el grado de desacetilación en cada periodo, el producto de final de cada hora se lava con

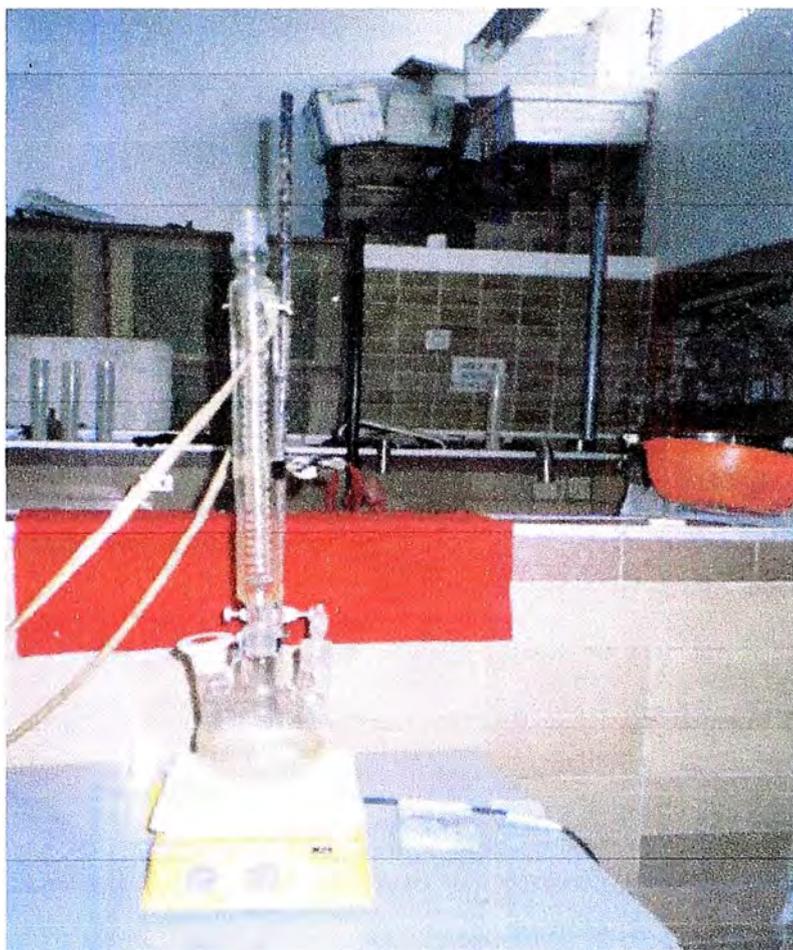


Fig. 3.5. Desacetilación

agua hasta eliminar todo el hidróxido de sodio remanente, y finalmente es secada a 65 °C durante 12 horas.



Fig. 3.6. Quitosano seco

3.2. Resultados experimentales.

A nivel laboratorio se obtiene los siguientes resultados.

3.2.1. Desproteínización.

- Para los tres casos ensayados a distintas concentraciones de NaOH, la desproteínización aumenta en el tiempo, siendo muy marcada hasta los 60 minutos, luego la rapidez disminuye ligeramente llegando a los 120 minutos hasta tener niveles parecidos de desproteínización.

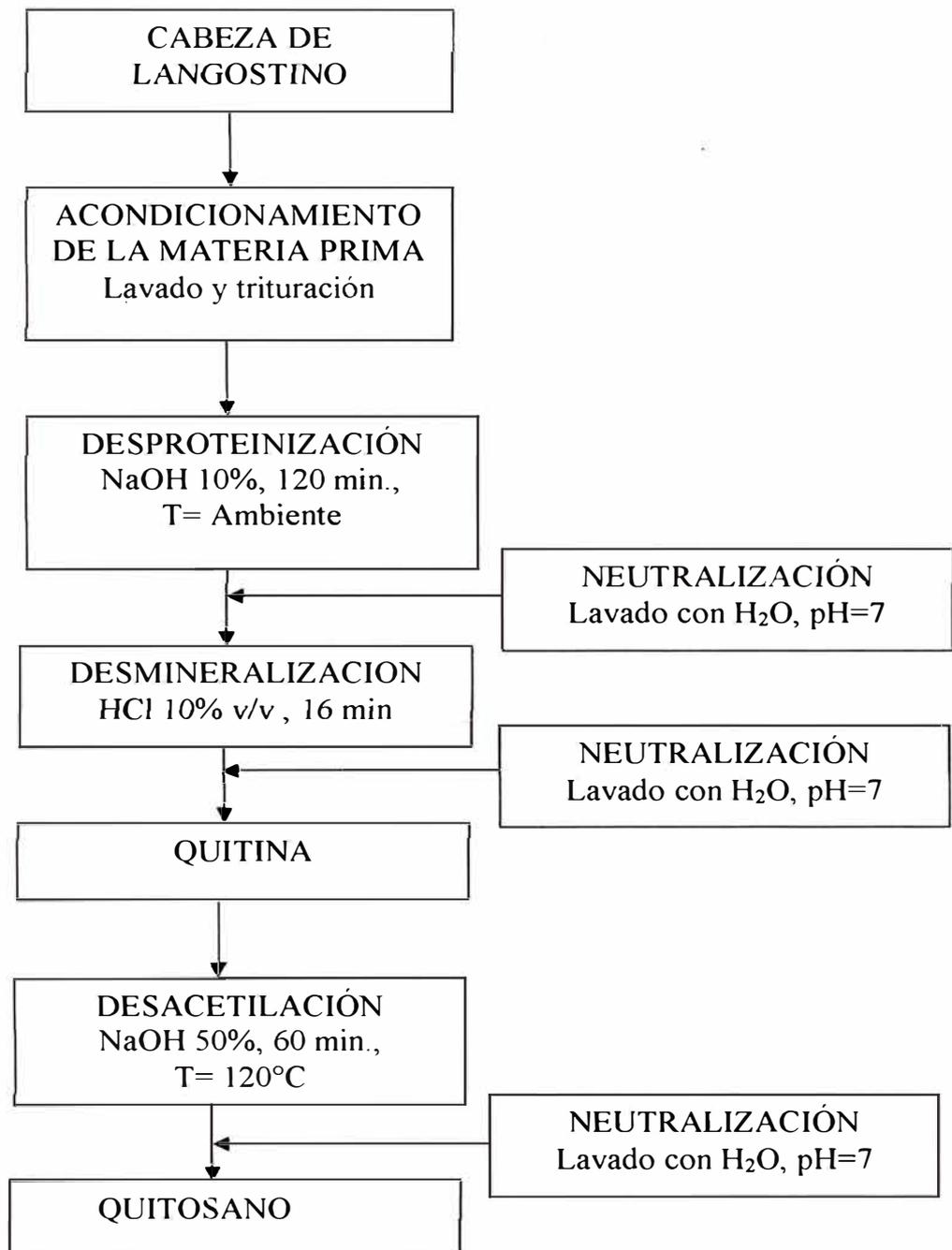
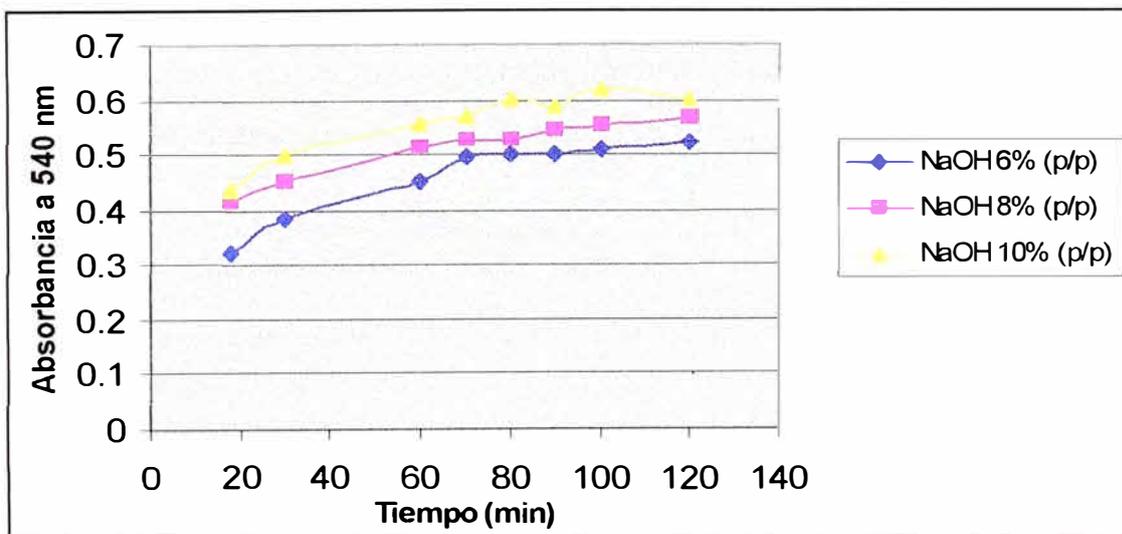


Fig 3.6 Esquema de obtención de quitina y quitosano

- En esta etapa del proceso es muy importante ya que se obtiene la quitina y las proteínas, estas últimas pueden ser aprovechadas como subproductos comercializables por lo cual hay que controlar el tiempo óptimo de desproteínización ya que un tiempo prolongado hace que se destruya la proteína.
- La relación de sólido/líquido se mantiene constante ya que un incremento o disminución del mismo tiene un mínimo efecto sobre los niveles de la desproteínización, se toma el valor de 1/8 para obtener una mayor uniformidad de reacción con una apropiada agitación.
- Un aspecto importante a tenerse en cuenta durante la desproteínización es la formación de espuma característica de las proteínas. Para reducir este problema se debe adecuar la velocidad de agitación, de esta manera facilita el muestreo durante el proceso.
- Los resultados de los experimentos para determinar la mejor condición del proceso de desproteínización aparece en el cuadro 3.1.
- El cuadro 3.1 y la fig 3.7 muestra la absorción de las proteínas en el UV y el tiempo para el cual esta absorción se hace constante es decir, indica que la reacción de desproteínización a finalizado, este tiempo es de 120 minutos aproximadamente para las tres ensayos.

Cuadro 3.1 Análisis del contenido de proteínas por el método de Biuret

Absorbancia promedio a 540 nm			
Tiempo (min)	Relación: 1 / 8	Relación: 1 / 8	Relación: 1 / 8
	[NaOH] 6% (p/p)	[NaOH] 8% (p/p)	[NaOH] 10% (p/p)
18	0,3239	0,4158	0,4365
30	0,3841	0,4529	0,4986
60	0,4539	0,5121	0,5583
70	0,4954	0,5262	0,5705
80	0,5010	0,5254	0,6018
90	0,4990	0,5436	0,5909
100	0,5088	0,5528	0,6194
120	0,5210	0,5658	0,6042

**Fig. 3.7. Niveles de desproteinización expresados en absorbancia**

3.2.2. Proceso de desmineralización

- Para obtener las mejores condiciones de desmineralización se debe tener un tiempo mínimo en el cual el contenido de cenizas al final del proceso sea lo mas bajo posible ya que un tiempo prolongado solo contribuye a la degradación de la quitina
- Para los tres casos ensayados a diferentes relaciones sólido/líquido, la desmineralización aumenta hasta los primeros 12 minutos, luego la rapidez disminuye ligeramente llegando a los 16 minutos para tener niveles parecidos de desmineralización.
- El cuadro 3.3 y la fig 3.8 muestra los volúmenes de solución de NaOH 0,1M gastados en la titulación del HCl remanente en la desmineralización.
- El cuadro 3.3 muestra que la mejor condición del proceso se obtiene en el ensayo 3, cuando la relación sólido-líquido es 1/12 y tiempo de reacción 16 minutos.
- De estos resultados se puede concluir que trabajando a temperatura ambiente se obtienen contenidos de cenizas aceptables sin la necesidad de utilizar calor.

Cuadro 3.2 Análisis del contenido de cenizas

Corrida	Etapa de Desmineralización		
	Relación Sol./ Liq.	Temperatura (°C)	% Cenizas
1	1/8	20	1,72
2	1/10	20	1,38
3	1/12	20	1,33

Cuadro 3.3 Titulación de alícuotas de soluciones ácidas.

Tiempo (min)	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
	Relación. 1/8	Relación. 1/10	Relación. 1/12
	Vol. NaOH (mL)	Vol. NaOH (mL)	Vol. NaOH (mL)
4	12,38	13	13,4
8	12,35	12,48	12,8
12	12,22	12,26	12,62
16	11,9	12,22	12,6
20	11,9	12,24	12,6
24	11,88	12,24	12,58
28	11,88	12,24	12,6
32	11,9	12,24	12,6

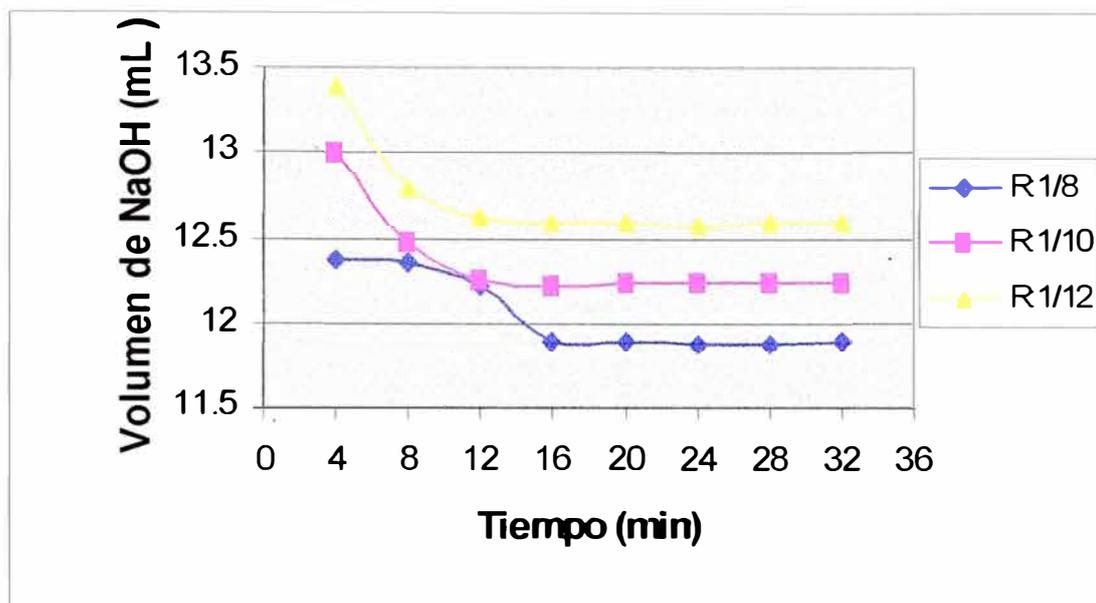


Fig. 3.8. Titulación de solución desmineralizante.

3.2.3. Obtención de Quitosano.

En el proceso de desacetilación para la obtención de quitosano se realiza en condiciones alcalinas muy severas, debido a la combinación de tres factores:

- 1) La baja reactividad debida a configuración *trans* de los sustituyentes acetamida con respecto al grupo OH-3 del anillo piranósico de la unidad monomérica.
- 2) La presencia de enlaces de hidrógeno entre grupos carbonilo y amida de cadenas adyacentes .
- 3) El denso empaquetamiento de las cadenas en el enrejado cristalino de la quitina, que previene el acceso del álcali a los sitios reactivos.

Las fig 3.9 y 3.10 muestra que a medida que el tiempo del proceso aumenta el grado de desacetilación también es mayor mientras que el peso

molecular del quitosano obtenido disminuye es decir a mayor grado de desacetilación menor será su peso molecular.

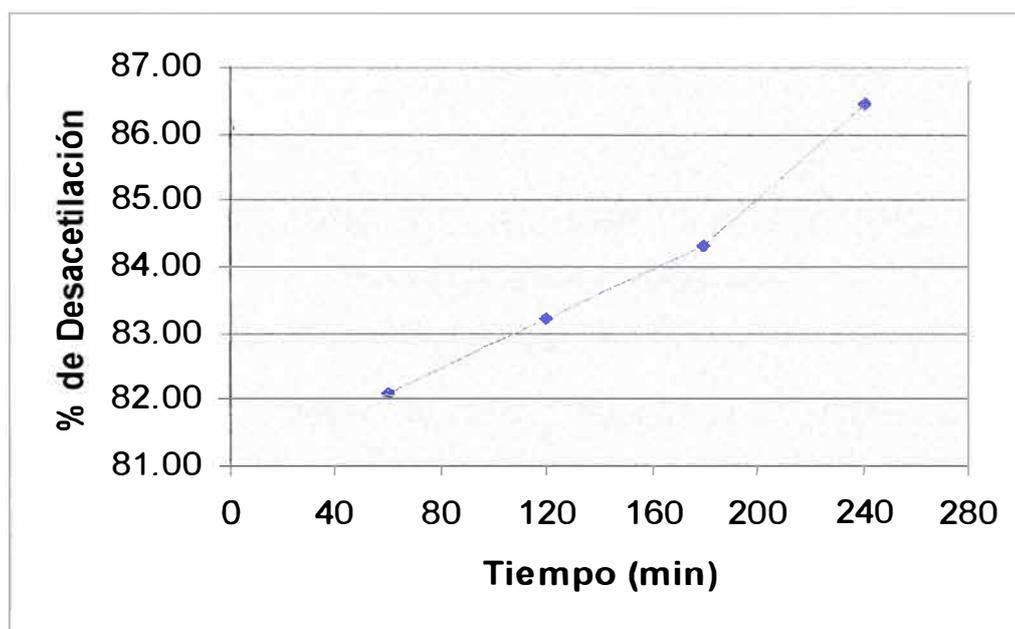


Fig. 3.9. % de desacetilación de quitosano a diferentes tiempos.

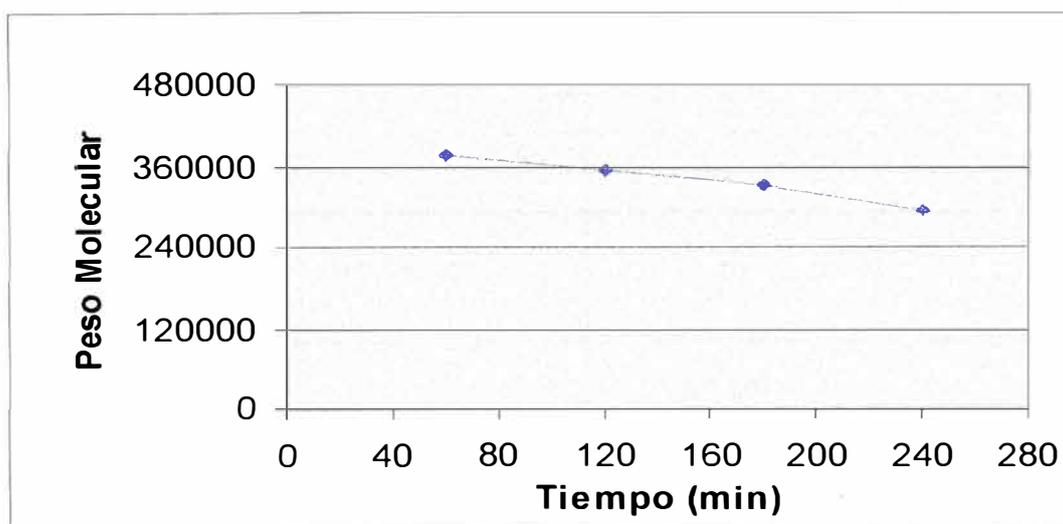


Fig. 3.10. Peso molecular de quitosano a diferentes tiempos.

3.3. Resultados de los parámetros elegidos en el proceso

En el cuadro 3.4 se presentan en resumen los parámetros elegidos en el aislamiento de la quitina y obtención de quitosano a partir de la cabeza de langostino rojo, a nivel laboratorio, que se desprende del trabajo experimental antes indicado.

Cuadro 3.4 Parámetros elegidos en el aislamiento de la Quitina y obtención de Quitosano a nivel laboratorio.

<i>Parámetros</i>	<i>Desproteínización</i>	<i>Desmineralización</i>	<i>Desacetilización</i>
Relación: sólido / líquido	1/ 8	1/12	1/10
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente	120
Tiempo de proceso (min)	60	16	60
% de Concentración de NaOH (p/p)	10	-	50
% de Concentración de HCl (v/v)	-	10	-
Rendimiento (%)	-	65.14*	49.51*

* Son rendimientos respecto a la materia prima en base seca

CAPITULO IV

**CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA,
QUITINA Y QUITOSANO.**

4. Caracterización de la materia prima, Quitina y Quitosano.

4.1. Determinación del porcentaje de humedad.

El contenido de humedad tanto para la materia prima, Quitina y Quitosano se realiza mediante el análisis térmico diferencial en el cual se determina el contenido de agua a partir de la pérdida de peso de la muestra a temperaturas entre 50 y 105 °C, el procedimiento consiste en:

- Pesar aproximadamente 0,5 g. de muestra en un crisol limpio y seco.
- Llevar a la estufa a una temperatura de 105°C, hasta peso constante durante 4 h.
- Retirar de la estufa el crisol con el contenido y dejar enfriar en el desecador y pesar.
- Cálculo de la humedad:

$$\% \text{ de Humedad} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100$$

Cuadro 4.1 Resultado del análisis de Humedad

Humedad (%)	Materia Prima	Quitina	Quitosano
	75,5	72	62,7

4.2. Determinación del contenido de cenizas.

El contenido de cenizas es indicativo del contenido de materiales inorgánicos presentes en la muestra. Es un parámetro muy importante al momento de evaluar las aplicaciones de un quitosano determinado. Por ejemplo, en las aplicaciones biomédicas se requiere un valor muy bajo de cenizas. El método gravimétrico es empleado para hallar el contenido de cenizas de la materia prima, la quitina y quitosano, el procedimiento consiste en:

- Pesar aproximadamente 0,5 g. de muestra seca en un crisol limpio y seco.
- La muestra seca contenido en el crisol se calcinan previamente en un mechero de Bunsen hasta que la muestra este blanca.
- Luego llevar a una mufla una temperatura de 800 °C durante 6 h.
- Retirar el crisol y el contenido dejándolo enfriar en un desecador y pesar.
- Cálculo de la cenizas:

$$\% \text{ de Cenizas} = \frac{(A - B)}{C} \times 100$$

Donde:

A = Peso de crisol más cenizas.

B = Peso del crisol vacío.

C = Peso de muestra.

Cuadro 4.2 Resultado del análisis de Cenizas

Cenizas (%)	Materia Prima	Quitina	Quitosano
	18,62	1,33	0,9

4.3. Determinación del contenido de Nitrógeno.

El análisis elemental de nitrógeno se determinó por el método Kjeldahl [25].

El procedimiento consiste en:

1. Digestión de la muestra:

- Pesar un gramo de muestra seca y envolverla en un papel de filtro, luego colocarlo en un balón Kjeldahl de 750 mL
- Añadir 15 g de K_2SO_4 ; 1,2 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y 25 mL de H_2SO_4 concentrado, agitar despacio para mezclar el contenido.
- Sostener el balón en forma inclinada (45°) sobre un soporte con aro.
- Calentar el balón con un mechero Fischer, primero con la llama moderada hasta que deje de formar espuma, luego aumentar la llama para que la mezcla hierva uniformemente.

- Digerir hasta que el líquido este de un color verde esmeralda (Mantener el líquido en ebullición aproximadamente 1h), evitando el sobre calentamiento durante la digestión, ya que significaría pérdida de H_2SO_4 y una baja recuperación de nitrógeno, el calentamiento es adecuado si el ácido en ebullición condensa alrededor de la mitad del cuello del balón.
- Dejar enfriar.

2. Destilación del Amoniacó

- En un matraz de 500 mL colocar 25 mL de HCl 0,25 M, 100 mL de agua destilada y 4 gotas de indicador mixto (2 g. de rojo de metilo y 1 g de azul de metileno en 1 L de etanol al 96% v/v).
- Por otro lado, añadir al balón de digestión Kjeldahl 100 mL de agua para disolver completamente los sulfatos y transferir este contenido a un balón de destilación de 1 L.
- En el balón de 1L añadir 200 mL de agua destilada y trozos de porcelana, luego añadir lentamente 100 mL de NaOH al 33% en p/p de modo que las fases no se mezclen. Inmediatamente conectar el balón al equipo de destilación.
- Destilar aproximadamente 150 mL de solución (hasta pH neutro)
- Retirar el matraz de 500 mL al final de la destilación, de modo que la salida del condensador quede por encima del nivel del destilado para evitar que el flujo regrese.



Fig. 4.1. Determinación del contenido de Nitrógeno.

3. Titulación

- Titular el exceso de HCl contenida en el matraz de 500 mL con solución de NaOH 0,25 M, hasta el cambio de color de violeta a verde.

4. Realizar una determinación en blanco usando 1 g de sacarosa.

Cálculo del porcentaje de Nitrógeno:

$$\% \text{ de Nitrógeno} = 100 \times \text{PM} \times \left(\frac{A1}{W1} - \frac{A2}{W2} \right)$$

Donde:

$$A1 = V_{\text{HCl}} \times M1_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M2_{\text{NaOH}}$$

$$A2 = V2_{\text{HCl}} \times M1_{\text{HCl}} - V2_{\text{NaOH}} \times M2_{\text{NaOH}}$$

Además:

V_{HCl} = Volumen de la solución de HCl empleado, en la recolección del amoniaco destilado, para la muestra.

V_{NaOH} = Volumen de la solución de NaOH empleado en la neutralización de la solución del HCl (muestra)

$V2_{\text{HCl}}$ = Volumen de la solución de HCl empleado, en la recolección del amoniaco destilado, para el blanco

$V2_{\text{NaOH}}$ = Volumen de la solución de NaOH empleado en la neutralización de la solución del HCl (blanco)

$M1_{\text{HCl}}$ = Molaridad del HCl

$M2_{\text{NaOH}}$ = Molaridad de la solución de NaOH

$W1$ = masa en gramos de la muestra

$W2$ = masa en gramos del blanco

PM = 0,014 miliequivalente de nitrógeno

Cuadro 4.3 Resultado del análisis del contenido de nitrógeno

Nitrógeno (%)	Materia Prima	Quitina	Quitosano
	10,37	7,3	6,4

4.4. Determinación del grado de desacetilación del quitosano.

El grado de desacetilación es una de las propiedades de mayor importancia en el quitosano, pues influye en las propiedades físico-químicas de este polímero y por lo tanto en sus aplicaciones. Por ejemplo la utilización de quitosano en la retención de metales se podría ver especialmente influenciada por esta variable pues la retención de iones metálicos tiene lugar por los grupos aminos libres.

Diferentes técnicas han sido propuestas para evaluar el grado de desacetilación promedio del quitosano. Entre ellas se encuentran: Espectroscopía infrarroja, la espectroscopía ultravioleta, la espectroscopía de RMN, la potenciometría, la conductimetría, el análisis elemental y el dicroísmo circular.

Para el presente trabajo se utiliza la técnica reportada en [26], y hace uso de la primera derivada del espectro UV de la N-acetil glucosamina (NAG) y del quitosano. Se basa en la observación de que, en el espectro UV- primera derivada de las disoluciones de ácido acético en el intervalo 0,01 a 0,03 M registradas contra agua, es posible notar un punto común a aproximadamente a 203 nm designado como punto de cruce cero. El punto de cruce cero corresponde con el máximo de la N-acetil-glucosamina. Este hecho origina que la determinación de la N-acetil-glucosamina sea independiente de la concentración de ácido acético usualmente empleada en las soluciones diluidas de quitosano.

Procedimiento

El grado de desacetilación se obtiene indirectamente hallando primero el grado de acetilación.

Determinados el grado de acetilación de los quitosanos midiendo la concentración de N-acetilglucosamina (NAG) que contienen, esta es una medida cuantitativa del número de grupos amino del quitosano. Para ello se prepara una recta de calibrado con medidas de la primera derivada de UV de las absorbancias en el rango de 190 a 240 nm. para las concentraciones de NAG de 5, 10, 20 , 30 y 40 ppm en ácido acético 0,01M.

Se debe conocer la longitud de onda (λ) a la que tenemos al mismo tiempo un máximo de absorbancia de la NAG y ninguna interferencia del disolvente empleado (ácido acético).

Este valor de λ se calcula observando a la longitud de onda en que cruzan las curvas de la primera derivada de las absorbancias obtenidas a distintas concentraciones de ácido acético, para lo cual se preparan soluciones de 0,01; 0,02 y 0,03 M de esta ácido. Se vea la vez que esta longitud de onda es donde tiene el máximo de absorbancia la NAG, ya que las curvas de la primera derivada en esta longitud de onda toman valores próximos a 0.

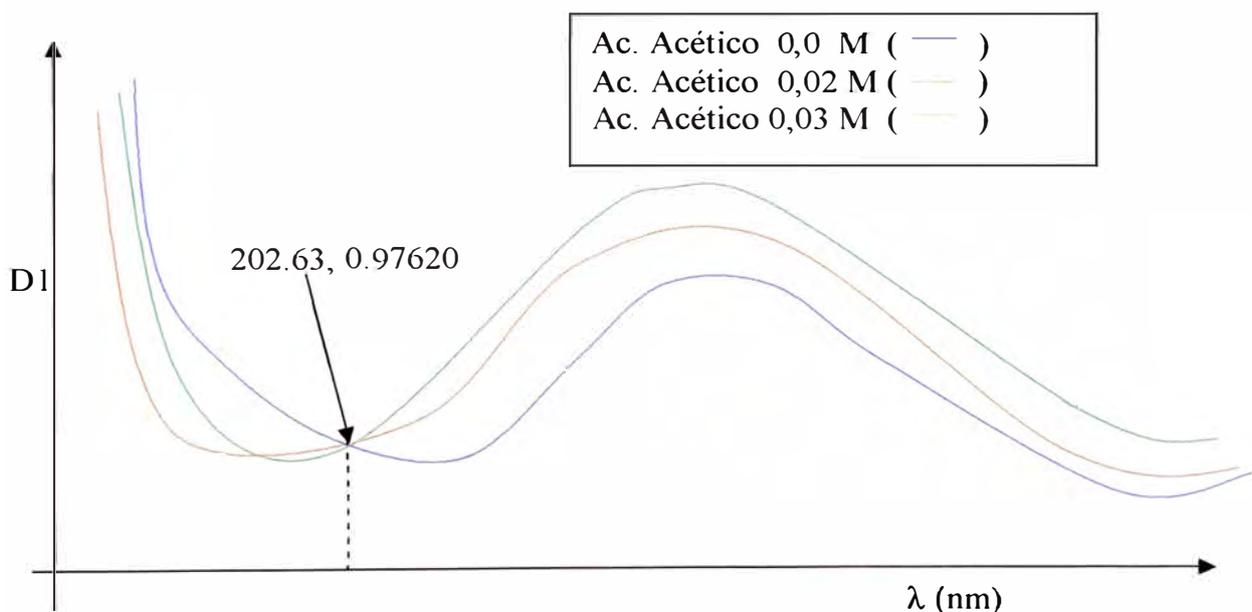


Fig. 4.2 Curvas de primera derivada de UV para las muestras de soluciones de ácido acético

Con este valor de $\lambda = 202,63$ nm hallado se calculan la absorbancia de las curvas de la primera derivada para cada solución de NAG en ácido acético (5, 10, 20, 30 y 40 ppm)

La recta de calibrado se confecciona tomando como eje Y la diferencia en valor absoluto de la absorbancia entre el punto de cruce ($A = 0,9762$ a $\lambda = 202,63$ nm) de las curvas del ácido acético y la absorbancia de la primera derivada para cada solución de NAG hallada anteriormente a $\lambda = 202,63$ nm. y como eje X la concentración de las soluciones de NAG.

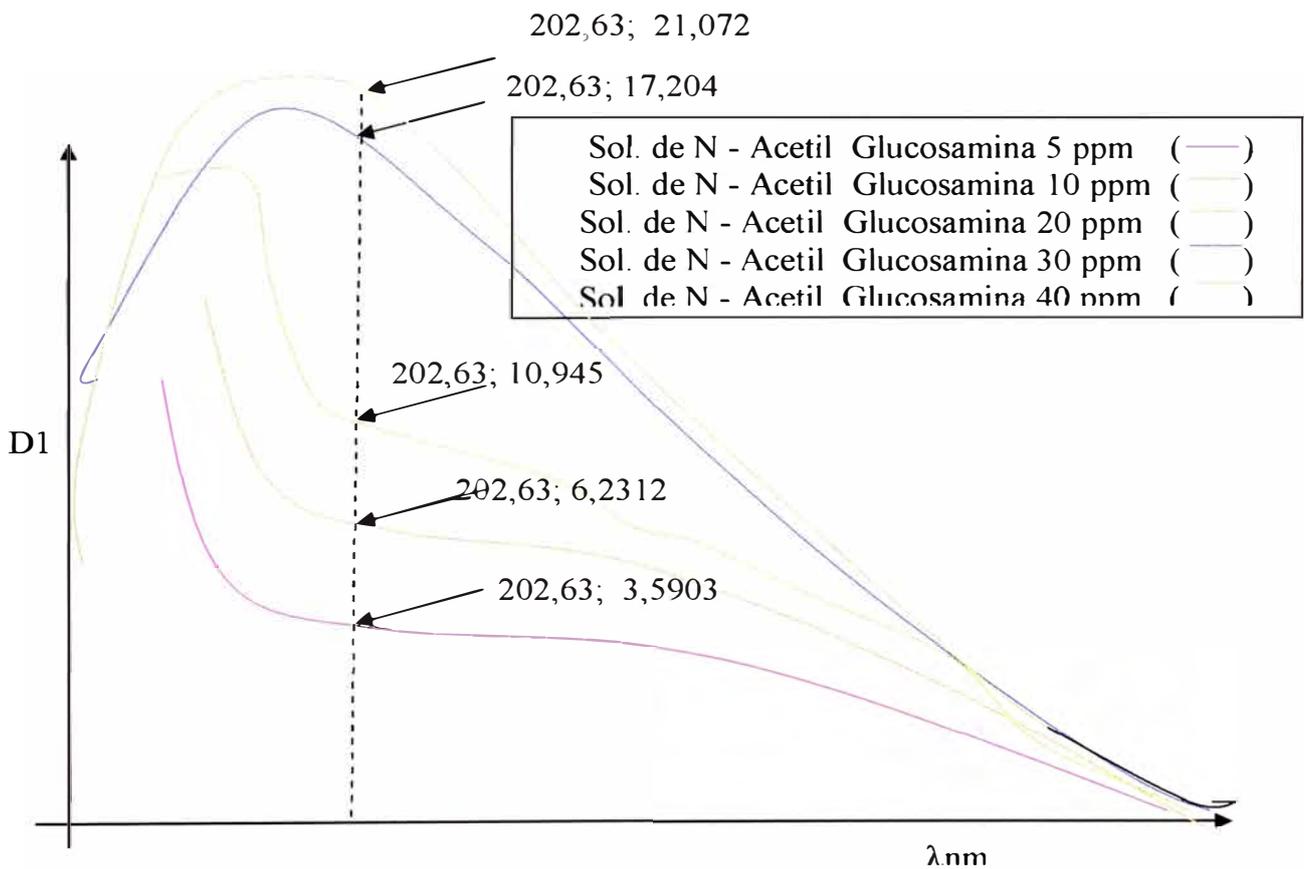


Fig. 4.3 Curvas de primera derivada de UV para las muestras de soluciones de N-Acetil Glucosamina

A partir de esta recta podremos extrapolar la concentración de NAG de cualquier quitosano problema, solo con conocer el valor de la derivada de su absorbancia a $\lambda=202,63$ nm.

Para ello pesamos 2,5 mg de quitosano y se disuelve en 2,5 mL de ácido acético 0,1M. Esta solución se afora a 25 mL con agua destilada y se corre el espectro de la primera derivada en el espectrofotómetro en un rango de longitud de onda de 190 nm a 240 nm, utilizando agua destilada como blanco.

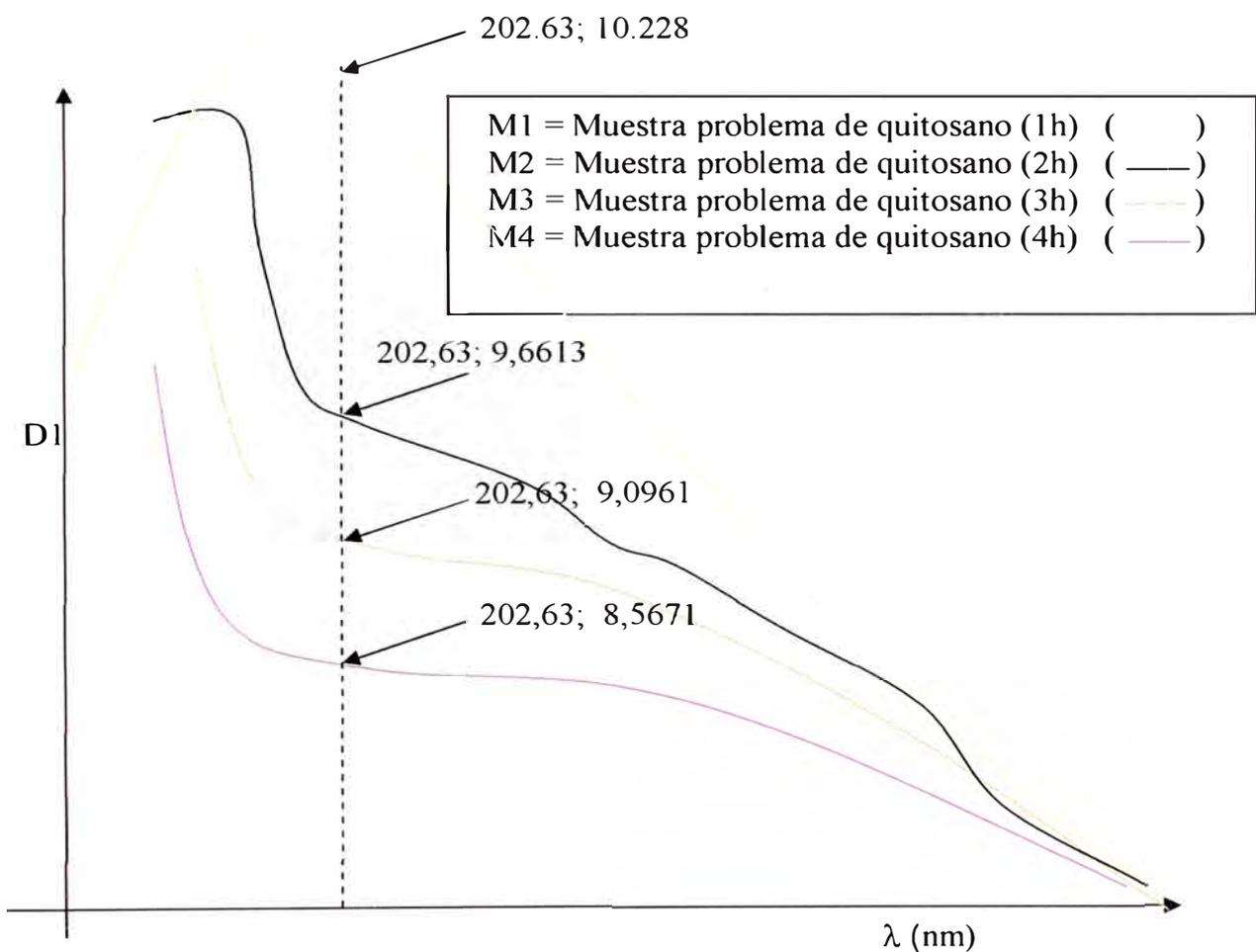


Fig. 4.4 Curvas de primera derivada de UV para las muestras de soluciones problema de quitosano

Extrapolando el valor de la diferencia en la recta de calibrado, obtenemos el grado de acetilación, y posteriormente utilizando las expresiones 19 y 20 hallamos el grado de desacetilación

$$\% \text{ Acetilación} = \frac{\text{Concentración de NAG}}{\text{Concentración de quitosano}} \times 100 \quad (19)$$

$$\% \text{ Desacetilación} = 100 - \% \text{ Acetilación} \quad (20)$$

- De la fig. 4.2 se observa que las curvas de la primera derivada de UV de las soluciones de Ácido acético se cruzan en $\lambda = 202,63 \text{ nm.}$ y Absorbancia = 0,9762
- La absorbancia de la primera derivada de la solución de quitosano en ácido acético a $\lambda = 202,63 \text{ nm.}$ es 10,228
- La concentración de quitosano en la solución de ácido acético es 100 ppm

Cuadro 4.4 Absorbancia de CH₃COOH a diferentes concentraciones a $\lambda = 202,63 \text{ nm}$

Concentración de NAG en CH ₃ COOH (ppm)	Absorbancia a ($\lambda = 202,63 \text{ nm.}$)	Diferencias de Absorbancia con respecto al punto de cruce.
10	3,5903	2,6141
20	6,2312	5,255
30	10,945	9,9688
40	17,204	16,2278

Con los datos del cuadros 4.2, 4.3 y 4.4 se grafica las diferencias de absorbancia Vs concentración de NAG. Obteniendo el siguiente gráfico.

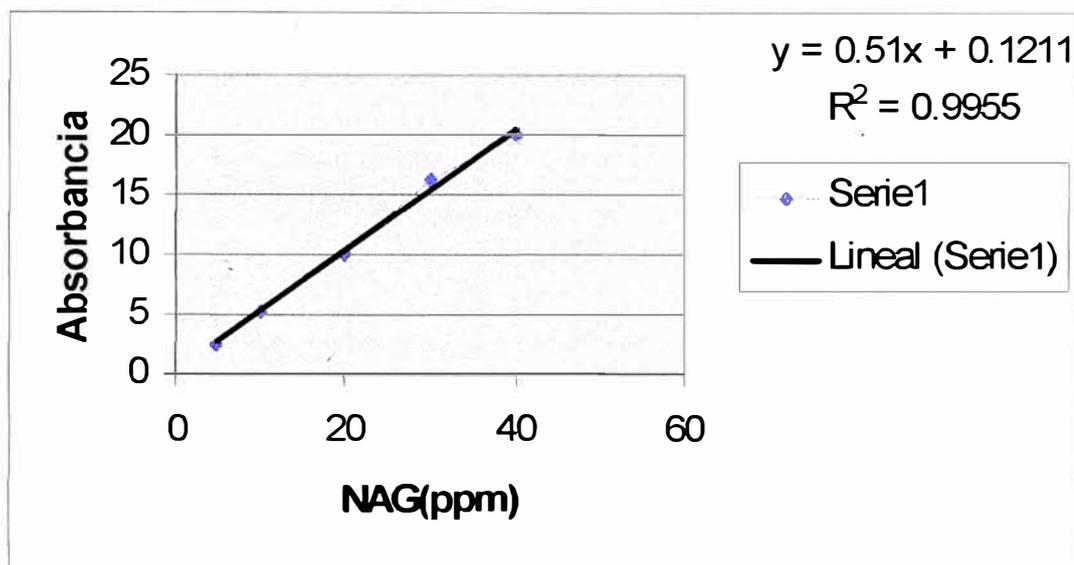


Fig 4.5 Variación de Absorbancia vs NAG para el cálculo del contenido de desacetilación

De la fig. 4.5 interpolando para una absorbancia igual a 9,25 se encuentra que la concentración de NAG es 17,90 ppm . Con este valor y con la concentración de quitosano (QT) de 100 ppm se procede hallar el valor del % de desacetilación, según las ecuaciones 19 y 20.

El grado de desacetilación del quitosano encontrado para una hora de proceso es por lo tanto 82,10%.

El cuadro 4.5 muestra el porcentaje de desacetilación del quitosano sometido a diferentes tiempos.

Cuadro 4.5 % de desacetilación para diferentes tiempos

muestra	Tiempo de Desacetilación (min)	% N-acetilo	% Desacetilación
M2	120	16,79	83,21
M3	180	14,65	84,32
M4	240	14,52	86,44

4.5. Determinación del peso molecular promedio del quitosano

El peso molecular de un polímero es una de sus propiedades fundamentales. Es conocido que los polímeros son generalmente polidispersos, o sea, en una muestra las moléculas individuales no son todos del mismo tamaño sino que existe un rango de pesos moleculares. Por lo tanto la determinación del peso molecular conduce a un valor medio. Existen varios tipos de peso molecular promedio los cuales dependen del método empleado para la determinación. Entre los métodos más corrientes en la determinación de pesos moleculares se encuentran: Crioscopia y ebulloscopia, osmometría, microscopia electrónica, difusión, difracción de la luz, métodos químicos, velocidad y equilibrio de sedimentación en la ultracentrifuga, doble refracción y viscosimetría.

El método viscosimétrico, es el más empleado en la determinación de pesos moleculares por su exactitud y sencillez. El mismo no necesita de un equipamiento relativamente sofisticado ni costoso, y consiste en medir la viscosidad, para el solvente y para diferentes concentraciones de polímero disuelto. La viscosidad se mide en el viscosímetro Ostwald, el cual se mantiene sumergido en un baño termostático a 30°C +/- 0,1.

La relación entre los tiempos viene dada por la viscosidad relativa.

$$n_{rel} = \frac{n}{n_o} = \frac{t}{t_o} \quad (21)$$

La viscosidad relativa es siempre mayor que la unidad porque la presencia del soluto polimérico incrementa la viscosidad. A partir de este análisis, se define la viscosidad específica (n_{esp}) como el incremento fraccional en viscosidad causado por la presencia del polímero disuelto.

$$n_{esp} = \frac{n - n_o}{n_o} = n_r - 1 \quad (22)$$

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros parámetros, conocidos como viscosidad inherente (η_{inh}) y viscosidad reducida, definidas en la ecuación (23) y la ecuación (24).

$$\eta_{inh} = \frac{\text{Ln}(\eta)}{c} \quad (23)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (24)$$

Finalmente, el límite de la viscosidad reducida o viscosidad inherente cuando la concentración tiende a cero es conocido como viscosidad intrínseca.

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{n_{esp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{n - n_o}{n_o c} \right)$$

ó

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\text{Lmn}_{rel}}{c} \right)$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue dada por Huggis (ecuación 25) y Kramer (ecuación 26)

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \times c \quad (25)$$

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] - k_k [\eta]^2 \times c \quad (26)$$

Para disoluciones diluidas, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden con la viscosidad intrínseca que está directamente relacionado con el peso molecular del polímero en disolución. k_H y k_k dependen del tipo de polímero, del disolvente y la temperatura. Asimismo son independientes del peso molecular y su suma da 0,5.

La ventaja del uso de la viscosimetría se debe a la existencia de una relación empírica entre el peso molecular promedio viscosimétrico y la viscosidad intrínseca, representada por la ecuación de Mark- Houwink

$$[\eta] = K \left(\bar{M}_v \right)^a$$

Para una temperatura dada, K y a son constantes para un par polímero-disolvente. Estos valores se encuentran tabulados en la literatura para muchos polímeros. Para el quitosano, los valores de K y a están influenciados por el grado de desacetilación [27]. Para el cálculo de su peso molecular conociendo su viscosidad intrínseca y su proporción de desacetilación, se utiliza una de las siguientes ecuaciones o encontrando una ecuación por interpolación de acuerdo a la proporción de desacetilación obtenida experimentalmente.

% Desacetilación	Ecuación	Unidad
69	$[\eta] = 0,104 \times 10^{-3} M^{1,12}$	mL / g
84	$[\eta] = 1,424 \times 10^{-3} M^{0,96}$	mL / g
91	$[\eta] = 6,589 \times 10^{-3} M^{0,88}$	mL / g
100	$[\eta] = 16,80 \times 10^{-3} M^{0,84}$	mL / g

El procedimiento experimental es el siguiente.

- Preparar una solución de ácido acético 0,2 M y con esta preparar una solución de acetato de sodio 0,1 M.
- Preparar una solución de concentración inicial de 0,005 g/mL de quitosano en acetato de sodio 0,1 M y a partir de esta se diluye a 1/2, 1/4, 1/8 y 1/16 de la concentración inicial.
- Preparar un baño a 30°C y mantenerla constante durante la medición de la viscosidad.
- Medir 10mL de solvente (acetato de sodio en ácido acético) y transvasar al viscosímetro de Ostwald.
- Medir el tiempo de flujo del solvente en el viscosímetro entre los puntos marcados.
- Repetir la medida de tiempo de flujo por 3 veces, dando el tiempo como un promedio de estas medidas.
- Luego se procede a medir los tiempos de flujo en el viscosímetro para cada concentración de quitosano utilizando el procedimiento anterior.
- Se calcula η_{rel} con la ecuación 21 para cada una de las concentraciones.
- Con los valores de η_{rel} se calcula η_{red} y η_{inh} utilizando las ecuaciones (23) y (24).

- Se grafica η_{red} y η_{inh} Vs la concentración, la intersección de estas rectas determina la viscosidad intrínseca, el cual se puede determinar por mínimos cuadrados, en la fig 4.3 se muestra dichas gráficas.
- Con el dato de proporción de desacetilación se determina la ecuación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular.
- Reemplazar el valor de viscosidad intrínseca en la ecuación determinada y calcular finalmente el peso molecular del quitosano.

Cuadro 4.6 Tiempo de la solución de quitosano en el viscosímetro de Ostwald.

Solvente	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₃ (s)	T _{prom} (s)
Buffer	6,45	6,43	6,44	6,44

Cuadro 4.7 Cálculo de la viscosidad reducida e inherente

1 h							
C (g/ml)	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₃ (s)	T _{prom} (s)	η_{rel}	η_{red} (ml/g)	η_{inh} (ml/g)
0,005000	28,86	28,87	28,88	28,87	4,485	697,048	300,158
0,002500	13,97	13,98	13,96	13,97	2,170	468,151	309,961
0,001250	9,52	9,54	9,50	9,52	1,479	383,221	313,107
0,000625	7,85	7,83	7,88	7,85	1,220	351,321	317,604
0,000313	7,14	7,10	7,12	7,12	1,106	339,720	322,870

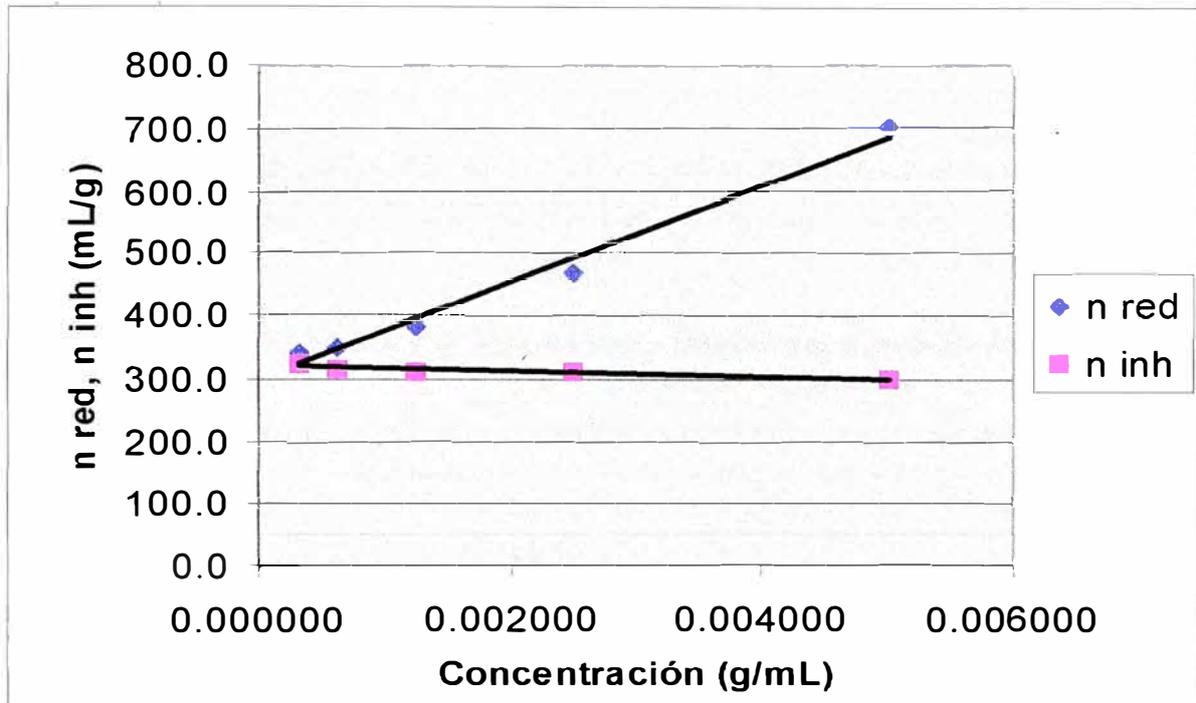


Fig. 4.3 Concentración de quitosano VS n red, n inh

$$\eta_{\text{red}} = 77173xC + 298,37 \quad r^2 = 0,9868$$

$$\eta_{\text{inh}} = -4348,8x C + 321,17 \quad r^2 = 0,9397$$

Las gráficas se interceptan en :

$$C = 0,000281 \text{ entonces:}$$

$$[\eta] = 319,99$$

El peso molecular se halla reemplazando $[\eta]$ en la ecuación:

$$[n] = 1,424 \times 10^{-3} M^{0,96}$$

De donde se obtiene el peso molecular: 375 500

En el cuadro 4.8 se dan las viscosidades intrínsecas y peso moleculares de los otros quitosanos desacetilados a diferentes tiempos.

Cuadro 4.8 Viscosidades intrínsecas y peso moleculares a diferentes tiempos

quitosano	Viscosidad intrínseca	Peso molecular
2h de desacetilación	303,77	355 695
3h de desacetilación	285,22	333 098
4h de desacetilación	253,66	294 796

4.6. Análisis y discusión de los resultados

- Para la optimización de las etapas de desproteinización y desmineralización, que son las etapas fundamentales en el proceso de obtención de quitina, se inició estos procesos fijando la relación sólido-líquido 1/8 en la desproteinización y se varió la concentración de NaOH en 6; 8 y 10% (p/p), mientras que en la etapa de la desmineralización se fijó la concentración de HCl 10% (v/v) y se varió la relación sólido-líquido en 1/8, 1/10 y 1/12. Los valores fijados y los niveles de las variables seleccionadas se realizaron teniendo en cuenta otros datos reportados en la literatura.

- Seguidamente se optimizaron estas variables para el caso de desmineralización, teniéndose como indicador el porcentaje de ceniza, mientras en el caso de la desproteínización, se tiene como indicador la absorbancia mostrada por las proteínas en el UV.
- En la desproteínización se obtuvo mejores resultados cuando se trabaja con NaOH al 10 %(p/p) dando mayor absorbancia en el UV, lo cual nos indica que se está extrayendo mayor cantidad de proteínas obteniendo por lo tanto quitina más pura para un tiempo de 120 minutos. En esta etapa donde se recupera las proteínas hay que tener en cuenta en controlar la concentración de NaOH y el tiempo de reacción, ya que un incremento de estos dos parámetros no solo produce la ruptura de los enlaces entre proteínas y quitina, sino que las proteínas sufren una sustancial hidrólisis de su estructura, generando cadenas de polipéptidos de bajos pesos moleculares los cuales no precipitan en la etapa de recuperación al bajar el pH de la solución. De esta manera las proteínas no pueden ser aprovechadas y al ser descargadas al sistema de efluentes líquidos, incrementa la demanda biológica de oxígeno (DBO) y los costos de tratamiento.
- En el caso de la desmineralización la relación sólido-líquido de 1/12 resultó ser la más eficiente ya que se obtuvo al final del proceso la menor cantidad de cenizas para un tiempo aproximado de 16 minutos. Hay que tener cuidado en determinar el tiempo adecuado para la desmineralización ya que una prolongación del proceso solo trae como consecuencia una leve disminución de la cenizas pudiendo ocurrir una despolimerización.

- Para obtención de quitosano también se fija los valores de temperatura a 120 °C, relación sólido-líquido de 1/10 y concentración del NaOH al 50% (p/p) teniendo como referencia otros datos reportados en la literatura, mientras que el tiempo se varía desde 1 h hasta 4 h para obtener quitosanos con diferentes grados de desacetilación observándose que a tiempos muy largos no hay un aumento significativo en la desacetilación y sirve solamente para la degradación de la cadena molecular como muestran las figuras 3.9 y 3.10

CAPITULO V

ADSORCIÓN DE IONES PLATA.

5. Adsorción de iones plata.

La recuperación de metales preciosos como el Ag, Au, Pt, etc es un campo de interés dado los valores económicos de los mismos.

Los metales preciosos en bajas concentraciones se encuentran en efluentes de algunas industrias que los tratan o como subproductos de otras. Las principales fuentes son la industria de fotografía, la electrodeposición, la minería, plantas de recuperación de plata y en la industria de la tecnología médica.

El alto costo de estos metales en el mercado explica el enorme interés en investigar métodos de recuperación, 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 hacia métodos más baratos y de fácil aplicación.

Los procesos de adsorción de metales sobre soportes sólidos o geles son apropiados para estos fines, por lo que el estudio de las etapas de adsorción y desorción son de importancia ya que conllevan perspectivas de uso práctico.

En los últimos años el uso de bioadsorbentes se ofrece como una alternativa para recuperar ciertos metales preciosos, entre ellos el quitosano un derivado de la quitina, biopolímero presente en los exoesqueletos de crustáceos, algunos insectos y paredes celulares de hongos.

El quitosano es un polímero $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas, es el único polisacárido catiónico natural, ello le confiere características útiles para

estas aplicaciones. Sus propiedades dependen del grado de desacetilación, peso molecular promedio y de la fuente de la cual es extraído.

La literatura muestra en los últimos años estudios de aplicaciones de bioadsorción de metales sobre quitosanos [28] los más comunes son con Cu, Pb, Cd y Hg, sin embargo pocos son los trabajos reportados con metales preciosos entre ellos el de uso de quitosano para la remoción de plata soluble de efluentes industriales

Este trabajo hace un estudio de la adsorción de iones plata a bajas concentraciones, simulando de esta manera la concentración de iones plata en los efluentes de diferentes industrias y evaluar así la capacidad que tiene el quitosano de adsorber iones plata bajo estas condiciones, para lo cual se prepara soluciones de 50 ppm de este ion.

5.1. Experiencia de adsorción

Para realizar la experiencia de adsorción se utiliza quitosano con 82,10% de desacetilación y peso molecular de 375 500.

5.1.1. Determinación de la influencia de pH.

Para determinar la influencia del pH, se preparan soluciones conteniendo iones plata con una concentración de 50 ppm, a partir de su sal de nitrato, ajustando para diferentes valores de pH entre 2 y 8. El ajuste de pH se hace con soluciones diluidas de ácido sulfúrico y hidróxido de sodio p.a. El ensayo es por lotes y consiste en poner en contacto 50 mL de la solución del ion metálico con 100 mg del polímero-adsorbente de malla entre 40-60 durante 2 h para garantizar el logro de las condiciones de equilibrio al pH determinado con agitación permanente y constante a la temperatura 21°C.

Finalmente las muestras se filtran por papel de filtro y en la solución se determina la concentración de equilibrio utilizando para ello Espectroscopia de Absorción Atómica.

La cantidad de metal retenido por el polímero-adsorbente, q , se calcula mediante la siguiente expresión.

$$q = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m}$$

Donde C_i es la concentración inicial de iones metálicos en solución, C_{eq} es la concentración de los iones metálicos en la solución después de alcanzado el equilibrio en la reacción de acomplejamiento, V es el volumen de la solución empleado y m es la masa de polímero- adsorbente utilizada.

5.1.2. Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en la velocidad de adsorción.

Para determinar la influencia de la granulometría, se prepara soluciones conteniendo iones plata con una concentración de 50 ppm. El pH de estas soluciones corresponden al pH en el que se obtiene la mayor adsorción del experimento anterior. Se utiliza para este experimento quitosano cuyo tamaño de partícula se encuentra entre las mallas 20-40, 40-60 y 60-80, se pone en contacto 100 mg del polímero adsorbente con agitación permanente a cada vaso conteniendo 50 mL de Ag^+ , los tiempos de contacto para el experimento son: 20, 40, 60, 120, 180 y 240 minutos a la temperatura de 21°C.

Finalmente la reacción de adsorción es detenida para cada tiempo, se filtran y se determina la concentración de equilibrio utilizando para ello Espectroscopia de absorción atómica

5.1.3. Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en las isothermas de adsorción.

Para determinar la isothermas de adsorción se preparan 50 mL de soluciones de 50 ppm de iones Ag^+ , el pH de estas soluciones corresponde al de mayor adsorción hallado en la primera experiencia, estas soluciones se ponen en contacto con diferentes pesos de quitosano durante 2 horas y con agitación constante, luego las soluciones se filtran y se determina la concentración de equilibrio por Absorción Atómica.

5.1.4. Experiencia de desorción

Para realizar esta experiencia 1,6 gramos de quitosano de malla 40-60 se pone en contacto con 800 mL de una solución conteniendo 50 ppm de iones Ag^+ , la cual es agitada durante 1h a $\text{pH}=4$. Luego el adsorbente cargado con los iones Ag^+ se filtran, lavan y se secan a 45°C , posteriormente 0,1 g de quitosano conteniendo los iones Ag^+ , se colocan en un vaso de precipitado con 20 mL de ácido sulfúrico 0,1 M, y se procede a agitar durante de 20, 40, 60 y 90 minutos.

La proporción desorbida de los iones metálicos se calcula de la siguiente manera:

$$D(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100$$

Donde:

a = cantidad (mg) de los iones metálicos en el adsorbente, antes del tratamiento.

b = cantidad (mg) de los iones metálicos en el adsorbente, después del tratamiento.

D(%) = desorción de los iones metálicos (%).

5.1.5. Capacidad de adsorción de quitosano recuperado.

Para realizar esta prueba se utiliza el quitosano recuperado de la experiencia de desorción de los tiempos de 60 y 90 minutos, el cual es lavado y secado a 45 °C , posteriormente este quitosano se pone en contacto con 50 ml de una solución al 50 ppm de Ag^+ a pH = 4 y agitación constante durante 1 hora, evaluando posteriormente su capacidad de adsorción

5.2. Resultados de la experiencia de adsorción

5.2.1. Determinación de la influencia de pH.

Los resultados de este experimento muestran que la cantidad de iones Ag^+ adsorbido por el quitosano depende del pH de la solución.

El cuadro 5.1 y la fig. 5.1 muestran los resultados de adsorción de iones Ag^+ a diferentes pH para una hora de proceso donde se puede observar que a condiciones muy ácidas y básicas la capacidad de adsorción disminuye, dando mejores resultados para pH 4 y 6.

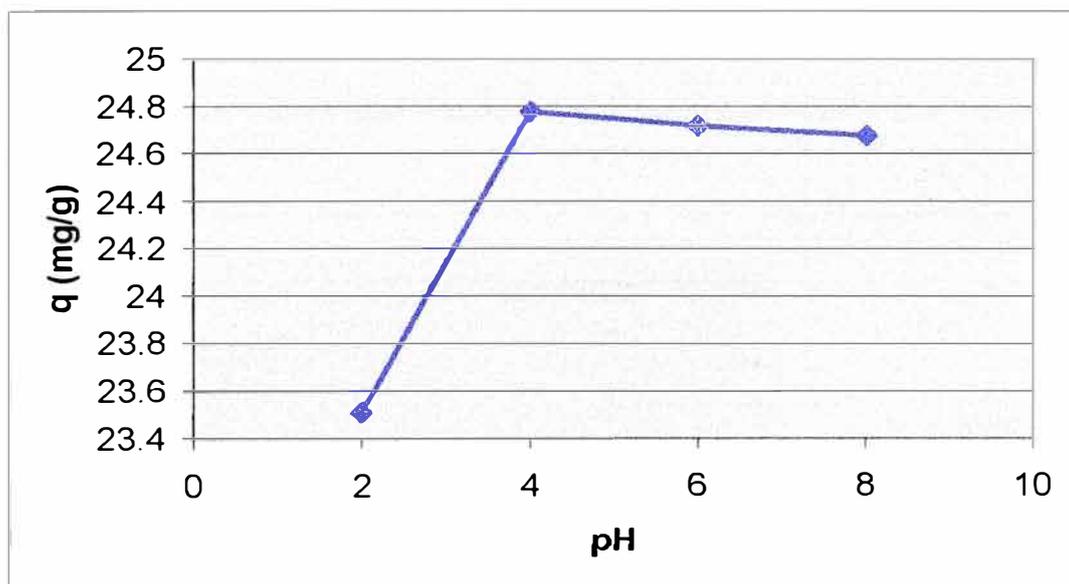
Cuadro 5.1 Valores de mg Ag^+ / g de quitosano adsorbidos a diferentes pH

Quitosano(g)	pH	C_i (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q (mg/g)
0,1	2	50	2,99	23,51
0,1	4	50	0,45	24,78
0,1	6	50	0,55	24,72
0,1	8	50	0,63	24,68

C_i = Concentración inicial de la solución(mg/L)

C_{eq} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

q = Cantidad del ion metálico sobre el adsorbente (mg/g).

**Fig. 5.1 Adsorción de Ag^+ a diferentes pH**

5.2.2. Determinación de la influencia de la granulometría del polímero en la cinética de adsorción.

Los resultados de la velocidad de adsorción de iones Ag^+ se presentan en la fig. 5.2 y el cuadro 5.2, para tres rangos de tamaño de partícula de quitosano. De estos resultados se puede observar que la capacidad de adsorción en la primera hora del proceso es de 83,88% para el tamaño de partícula de malla entre 20-40 mientras que para la malla 40-60 y 60-80 es de 96,28% y 96,39% respectivamente. Estos resultados nos indica que a medida que el tamaño del quitosano disminuye aumenta la capacidad de adsorción notándose una notable diferencia en la capacidad de adsorción entre la malla 20-40 y 40-60, mientras que entre las mallas 40-60 y 60-80 son muy cercanas las diferencias.

También se muestra que a medida que el tiempo del proceso continúa la adsorción de iones Ag^+ aumenta para los tres tamaños de partícula con la tendencia a adsorber la totalidad de iones presentes en la solución.

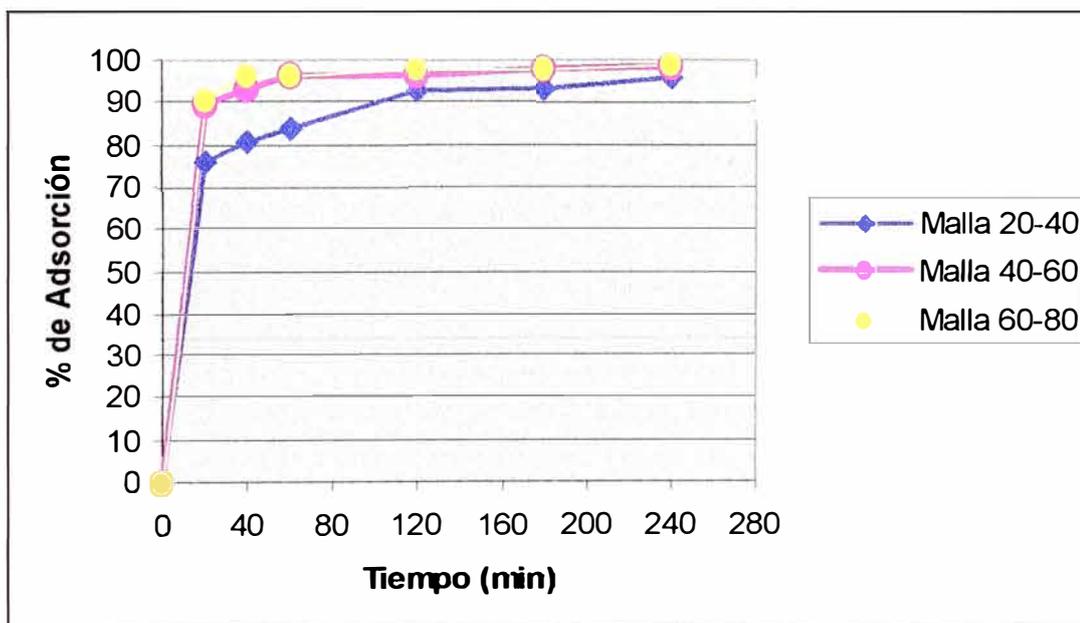


Fig. 5.2. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitosano a diferentes granulometría

Cuadro 5.2 valores de mg de Ag⁺ adsorbidos a diferentes tiempos y sobre quitosano de diferentes granulometría

Tiempo (min)	Malla 20-40			Malla 40-60			Malla 60-80		
	Ceq	Adsorción (%)	Ag ⁺ Adsorbido (mg)	Ceq	Adsorción (%)	Ag ⁺ Adsorbido (mg)	Ceq	Adsorción (%)	Ag ⁺ Adsorbido (mg)
0	50	0	0	50	0	0	50	0	0
20	12,0 +/-0,13	75,98	1,9	5,07+/-0,25	89,86	2,24	4,71+/-0,22	90,58	2,26
40	9,50 +/-0,32	80,98	2,02	3,46+/-0,22	93,07	2,32	1,95+/-0,26	96,10	2,40
60	8,05+/-0,11	83,88	2,09	1,85+/-0,10	96,28	2,40	1,81+/-0,18	96,39	2,41
120	3,63+/-0,19	92,72	2,31	1,81+/-0,05	96,36	2,40	1,15+/-0,08	97,71	2,44
180	3,42+/-0,05	93,15	2,33	1,16+/-0,10	97,67	2,44	1,10+/-0,07	97,81	2,45
240	2,13+/-0,1	95,73	2,39	0,72+/-0,004	98,54	2,46	0,52+/-0,05	98,97	2,47

C_{eq} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

5.2.3. Determinación de la influencia de la granulometría en la isoterma de adsorción

Para los dos casos ensayados a distintos rangos de tamaño de partícula de quitosano se puede observar que a medida que se aumenta la cantidad de adsorbente en la solución, la adsorción de iones Ag^+ aumenta dejando en la solución cada vez menor cantidad de este ion.

En el cuadro 5.3 se muestra los resultados de las isotermas de adsorción de iones Ag^+ para cada tamaño de partícula de quitosano.

La fig. 5.3 muestra que el sistema en estudio no ha llegado a la saturación debido a que la curva sigue creciendo por lo cual no se puede determinar la máxima cantidad de iones Ag^+ adsorbido por gramo de quitosano utilizado, en esta experiencia los valores más altos de adsorción alcanzados son de 123 mg/g para las partículas más pequeñas y 120 mg/g para la de mayor tamaño

Cuadro 5.3 Efecto de la granulometría en la Isotherma de adsorción y a pH 4

Quitosano (g)	Malla 40-60		Malla 60-80	
	C_{eq}	q	C_{eq}	q
0,010	25,90+/-1,04	120,508	25,38+/-1,04	123,10
0,025	16,38+/-0,58	67,390	15,86+/-0,31	68,29
0,050	8,00+/-1,40	42,004	5,34+/-1,65	44,66
0,075	4,51+/-0,006	30,330	1,57+/-0,32	32,29
0,100	2,32+/-0,29	23,838	0,87+/-0,42	24,56
0,200	0,38+/-0,03	12,404	0,24+/-0,06	12,44

C_{eq} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

q = Cantidad del ion metálico sobre el adsorbente

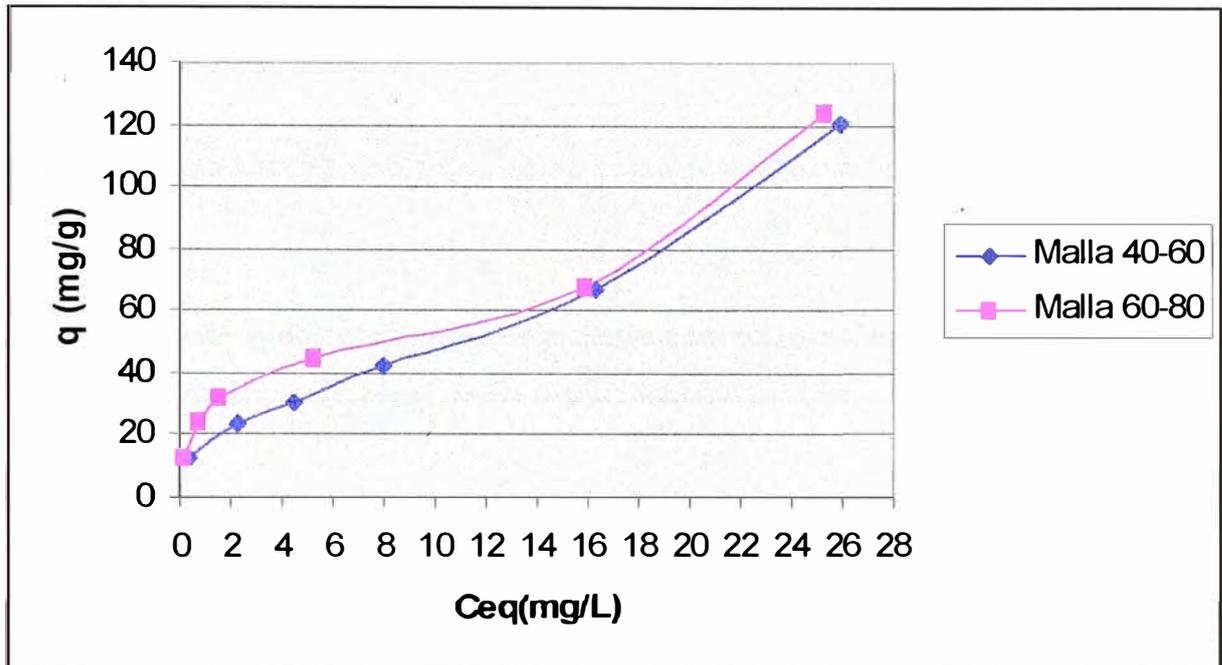


Fig. 5.3 Isoterma de adsorción de Ag^+ para diferentes granulometrías

El cuadro 5.4, se presentan los parámetros de la isoterma de Freundlich y de Langmuir, obtenidas por linealización de estas dos ecuaciones y comprobando de esta manera que la mejor representación de nuestras isoterma esta dada por Freundlich, debido que al linealizar nos muestra el valor de R^2 más cercano a la unidad.

Cuadro 5.4 Parámetros de las isoterma de adsorción de Ag^+

Tamaño de partícula de quitosano (malla)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$B(\text{Lmg})$	R^2	K	n	R^2
40-60	151,51	0,071	0,6458	16,964	0,510	0,9403
60-80	123,45	0,187	0,817	24,508	0,438	0,9662

5.2.4. La desorción.

Se confirma la existencia de un alto porcentaje de desorción de iones plata con H_2SO_4 .

El tiempo de la desorción debe controlarse minuciosamente en el proceso a fin de evitar que la proporción de desorción disminuya.

Gran parte de la desorción se da en los primeros 20 minutos, luego disminuye a medida que el tiempo se prolonga, invirtiéndose el proceso, entendiéndose que los iones plata se adsorben.

El cuadro 5.5 y la fig. 5.4 muestra los resultados de la experiencia de desorción para diferentes tiempos realizado con ácido sulfúrico 0,1 M.

Cuadro 5.5 Desorción Ag^+ con H_2SO_4 0,1 M

Tiempo (min)	V. H_2SO_4 (mL)	Ag^+ (mg)	Desorción (%)
20	20	2,04	84,99
40	20	2,00	83,14
60	20	2,02	83,93
90	20	1,91	79,44

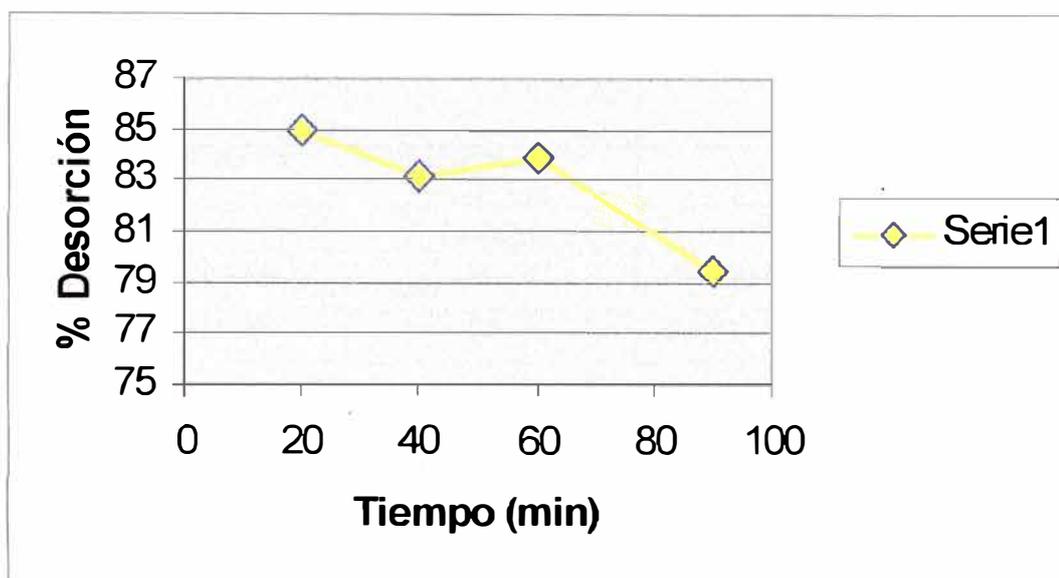


Fig 5.4 Desorción de Ag^+ con H_2SO_4 0,1 M

5.2.5. Capacidad de adsorción de quitosano recuperado.

Se puede apreciar en el cuadro 5.6 que la reutilización del quitosano no es muy eficiente en la adsorción de iones plata ya que solo recupera aproximadamente el 30 % de Ag^+ , esto puede ser por :

- El ácido sulfúrico utilizado en la desorción afecta la superficie del quitosano disminuyendo su porosidad.
- Los iones sulfato en la solución son atrapados por el quitosano durante la desorción disminuyendo los sitios activos de este.
- La forma original de la cadena de quitosano favorece la recuperación de iones plata en el primer proceso, luego de la desorción se altera su forma disminuyendo su habilidad en la adsorción de Ag^+ .

Cuadro 5.6. Adsorción Ag^+ a pH= 4 con quitosano reutilizado

Muestra	Tiempo de adsorción (min)	C_{eq}	Adsorción (%)
R1-60	60	35,19+/-0,63	29,61
R1-90	60	34,81+/-0,67	30,37

Donde :

R1-60 = quitosano desorbido con H_2SO_4 durante 60 minutos

R1-90 = quitosano desorbido con H_2SO_4 durante 90 minutos

C_{eq} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

5.2.6. Análisis y discusión de los resultados

- En la experiencia de adsorción de iones Ag^+ utilizando quitosano como material adsorbente, la fig. 5.1 muestra que la máxima adsorción ocurre a pH =4 , mientras que a pH 2 y 8 la adsorción es menor. Esto se debe fundamentalmente a la disminución de la concentración de H^+ a medida que el pH aumenta, lo cual se traduce en una menor competencia de estos por los grupos NH_2 presentes en el polímero, mientras que a pH básicos la adsorción también disminuye debido a que los iones Ag^+ forman hidroxocomplejos, los cuales no solo aumentan el volumen del catión sino que disminuye su carga neta, de esta manera disminuye su afinidad con el adsorbente.
- En la determinación de la influencia de la granulometría del polímero en la cinética de adsorción, se puede observar que el 96% de la adsorción se lleva a cabo en la primera hora del proceso para las partículas más pequeñas (malla 60-80), apreciándose también un ligero aumento en el

porcentaje de adsorción de Ag^+ al disminuir el tamaño de partícula de quitosano, esto es debido principalmente a que las partículas más pequeñas presentan mayor disponibilidad de área específica, además al romper partículas más grandes se tiende a abrir pequeñas grietas y canales sobre la superficie del material dando más accesibilidad para la difusión.

- Las isothermas mostradas en la fig. 5.3 se ajustan bien a la isoterma de Freundlich que a la de Langmuir. Este comportamiento se produce cuando el sistema estudiado está lejos de la saturación, esto se pudo comprobar al linealizar ambas ecuaciones de Langmuir y Freundlich utilizando los datos experimentales dándonos valores de R^2 muy próximos a la unidad para las isothermas de Freundlich.
- El proceso de desorción utilizando H_2SO_4 como eluente resulta ser muy rápido ya que a los 20 minutos de iniciado el proceso, ya se había desorbido el 85% de iones Ag^+ inicialmente adsorbidos por el quitosano.

5.2.7. Aplicación al Medio Ambiente.

La contaminación ambiental en sus diversas formas, es un problema sensible a la sociedad actual, sobre todo con el aumento gradual de las actividades industriales. Esto se ha traducido en un constante aumento de la contaminación y por lo tanto en un deterioro de los ecosistemas, con la consiguiente acumulación de contaminantes tales como: metales pesados, compuestos sintéticos, material orgánico, etc. Estos problemas medio ambientales explica el interés de la ciencia por aportar nuevas tecnologías para el tratamiento de efluentes, y la remoción de los metales tóxicos desde soluciones diluidas provenientes de desechos industriales.

Los metales pesados son considerados la mayor fuente de contaminación de los efluentes industriales. A diferencia de otros contaminantes, una

característica preocupante de los metales pesados es la tendencia a persistir indefinidamente en el ambiente, circulando a través de la cadena trófica y acumulándose eventualmente en los organismos superiores.

La toxicidad de los metales pesados no dependen solamente de su concentración sino, también de otros factores como el pH, compuestos orgánicos e inorgánicos y de la dureza del agua. Por lo general, la acidez incrementa la toxicidad de los metales.

Los métodos más comúnmente utilizados para el tratamiento de los efluentes son:

- Precipitación química.
- Intercambio iónico.
- Extracción por procesos electroquímicos y membrana líquida.

Sin embargo, la utilización de estos procesos resulta en la mayoría de veces económicamente poco viables por la ineficacia para tratar contaminantes provenientes de soluciones diluidas. De este modo, tanto las aguas superficiales como las subterráneas están expuestas a la contaminación por efluentes líquidos que provienen principalmente de las actividades industriales, en donde la presencia de iones de metales pesados, es una de las razones que limitan su uso para el consumo humano o para la utilización agrícola. El problema de aplicar procesos complicados y económicamente poco convenientes ha orientado la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación.

En los últimos tiempos, la biosorción se ha convertido en una alternativa para la recuperación de metales presentes desde soluciones acuosas contaminantes.

El proceso de biosorción provee un rendimiento comparable a las resinas sintéticas de intercambio iónico. El precio de un bioadsorbente está en el orden de 1/10 del precio de una resina de intercambio.

La biosorción utiliza polímeros naturales, llamados biopolímeros; las características funcionales de estas macromoléculas les confieren la capacidad de adsorber bajo condiciones predeterminadas, especies metálicas diversas, algunos son derivados de algas como los alginatos, poliamidas de cabellos, colágeno de tejidos óseos, quitina y quitosano provenientes del caparazón de crustáceos

Muchos investigadores han demostrado que estos materiales son una poderosa herramienta para la remoción de elementos nocivos para la salud de la población, y que puede servir como base para el desarrollo de nuevos y mejores productos para los propósitos descritos.

El quitosano en particular se obtiene de la quitina, biopolímero más abundante después de la celulosa, su fuente principal es la industria alimenticia de langostinos, camarones, cangrejos, etc. La biosorción en el caso del quitosano es una técnica limpia a partir de materiales de desecho industrial. En el Perú la fuente principal es los desechos de la industria langostinera es nuestra costa norte.

Por otro lado al utilizar los desechos de la industria langostinera tales como cabezas y caparazón de langostino disminuye la contaminación producida por estos desechos, los cuales se botan en ríos y botaderos a cielo abierto, y permite obtener un material de mayor valor agregado.

Los procesos de bioadsorción están empezando a convertirse en un importante componente de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas. Sin embargo, son necesarias mayores investigaciones para lograr mayor desarrollo y obtener procesos aplicables que sean técnica y económicamente viables para tales tratamientos.

CAPITULO VI
PROCESAMIENTO Y COSTO A NIVEL
PILOTO

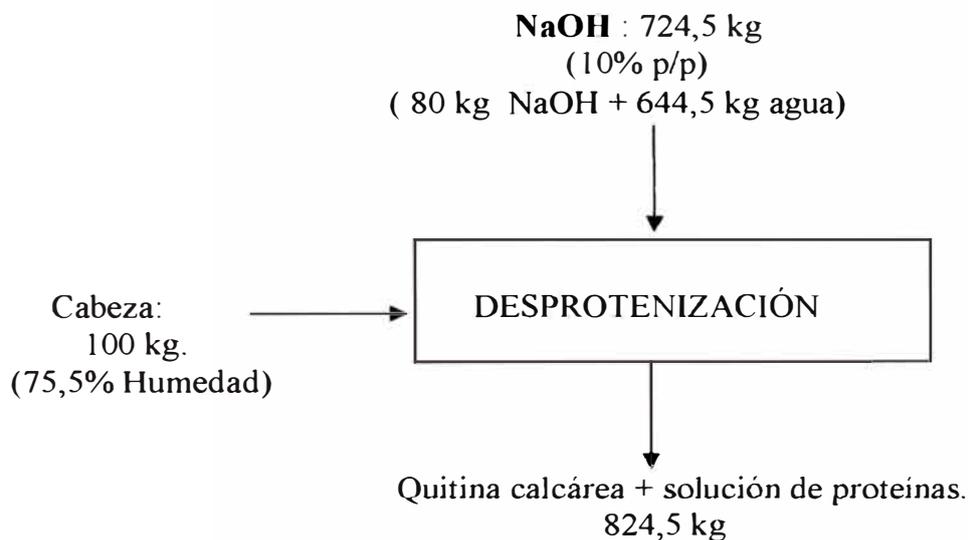
6.1. Balance de masa.

De los resultados de laboratorio, en base a los parámetros que reportan mejor resultado se hace un balance de masa partiendo de 100 kg de materia prima

Se presenta el balance de masa de las etapas principales.

A. ETAPA DE DESPROTEINIZACIÓN

Relación carga / solvente	: 1 / 8
NaOH	: 10% (p/p)
Tiempo (minutos)	: 120
Temperatura (°C)	: Ambiente

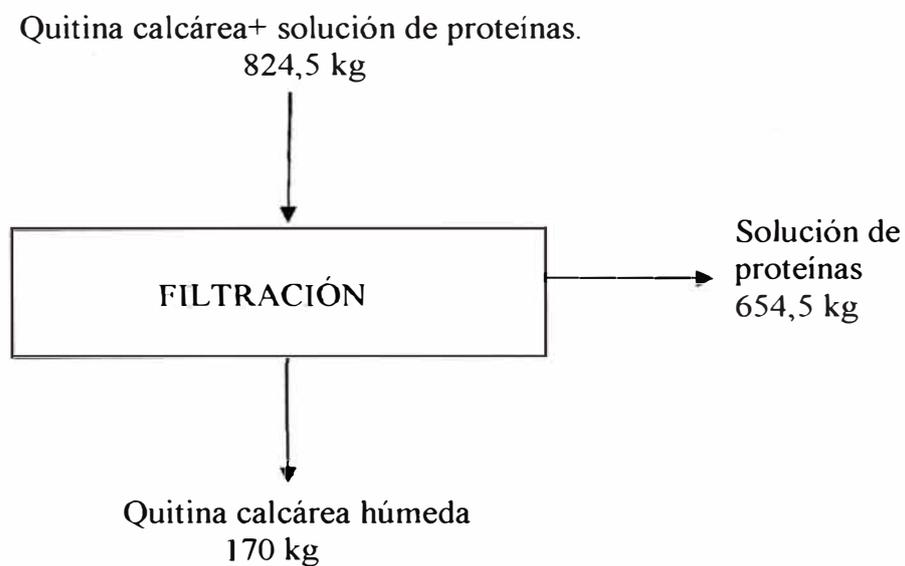


Cuadro 6.1. Balance de materia- Desproteínización

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Cabeza de Langostino	100	-
Solución de NaOH	724,5	-
Quitina calcárea + solución de proteínas	-	824,5

Para el cálculo del agua agregada en esta etapa, se debe considerar el 75,5 % de humedad de la cabeza de langostino, por lo tanto al preparar la solución de NaOH al 10% se debe agregar 644,5 kg y no 720 kg de agua.

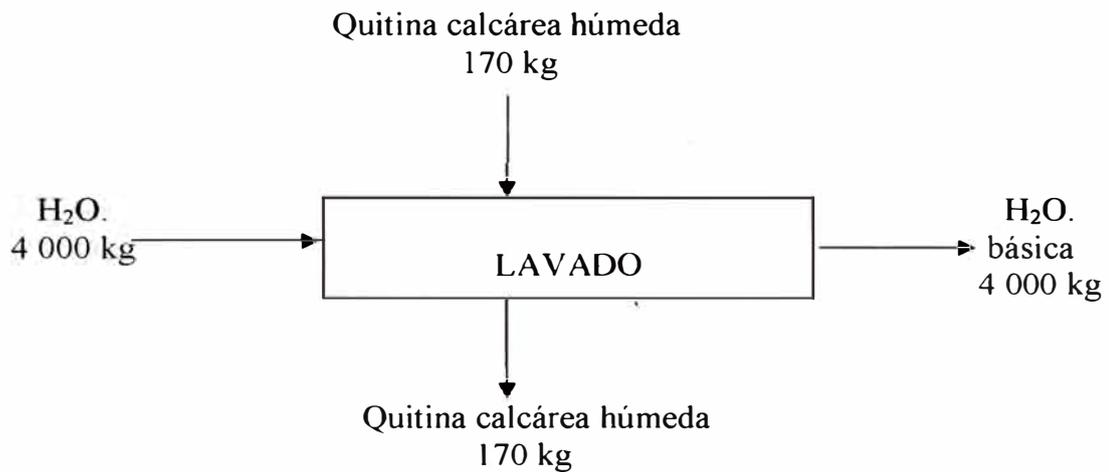
- **ETAPA DE FILTRACIÓN**



Cuadro 6.2. Balance de materia- Filtración

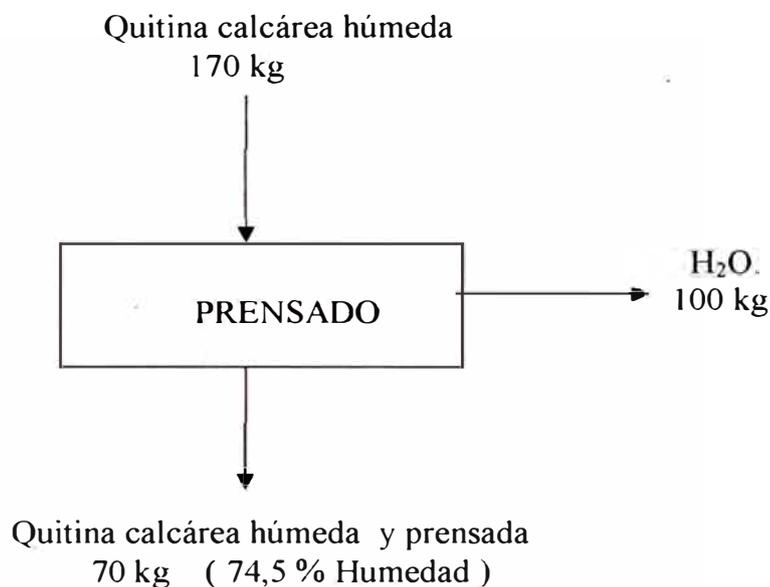
	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina calcárea + solución de proteínas	824,5	-
Quitina calcárea húmeda	-	170
Solución de proteínas	-	654,5

- ETAPA DE LAVADO**

**Cuadro 6.3. Balance de Materia- Lavado**

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina calcárea húmeda	170	170
Agua	4 000	-
Agua Básica	-	4 000

- **ETAPA DE PRENSADO**



Cuadro 6.4. Balance de Materia- Prensado

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina calcárea húmeda	170	70
Agua	-	100

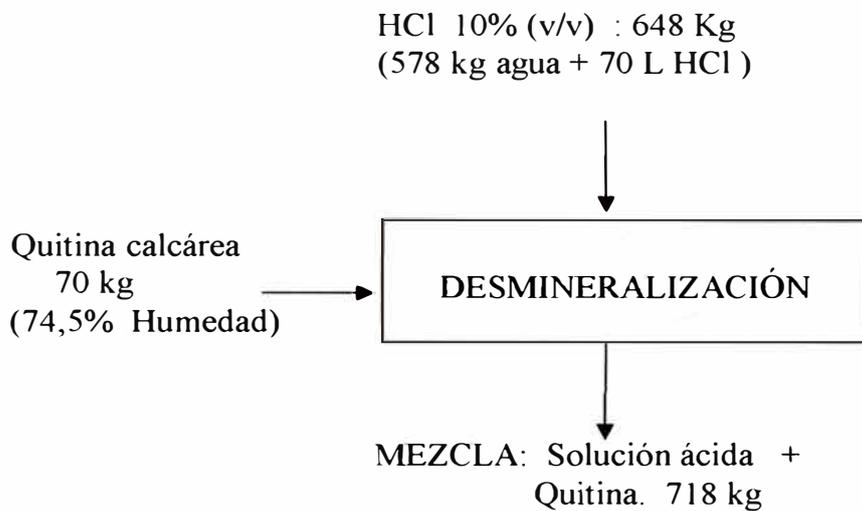
B. ETAPA DE DESMINERALIZACIÓN.

Es la etapa se extrae el mineral constituido principalmente por carbonato de calcio.

Se trabaja con la relación carga / solvente 1 / 10 en vez de 1/12 ya que no hay mucha diferencia en el contenido de cenizas.

CONDICIONES:

Relación carga / solvente	: 1 / 10
HCl	: 10% (v/v)
Tiempo (minutos)	: 16
Temperatura (°C)	: Ambiente

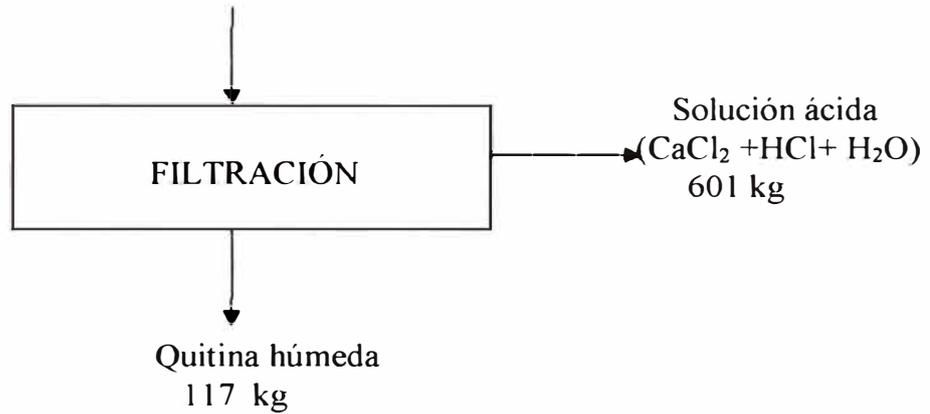
**Cuadro 6.5. Balance de Materia- Desmineralización**

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina calcárea	70	-
Solución de HCl (10% v/v)	648	-
Solución ácida + Quitina	-	718

Para el cálculo del agua agregada en esta etapa, se considera el 74,5% de humedad de la cabeza de langostino desproteïnizada, por lo tanto en la materia prima hay 52 kg de agua, por lo cual al preparar el agua acidulada hay que agregar 578 kg y no 630 kg de agua.

- **ETAPA DE FILTRACIÓN**

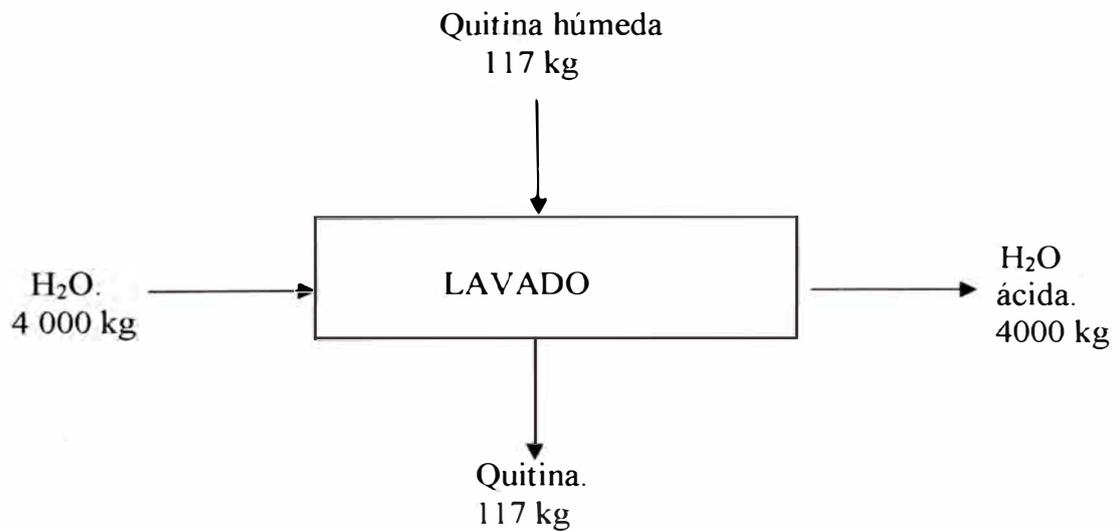
MEZCLA: Solución ácida + Quitina
718 kg



Cuadro 6.6. Balance de Materia- Filtración

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Solución ácida + Quitina	718	-
Quitina Húmeda	-	117
Solución ácida	-	601

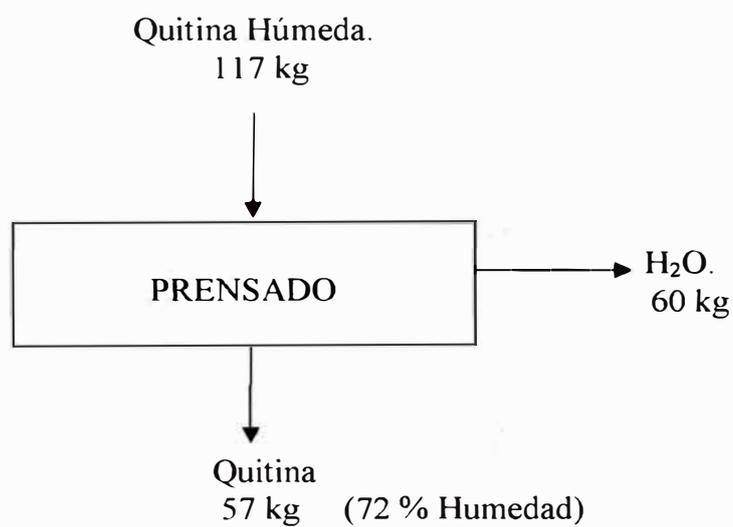
- **ETAPA DE LAVADO**



Cuadro 6.7. Balance de materia-Lavado

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina Húmeda	117	117
Agua	4 000	-
Agua ácida	-	4 000

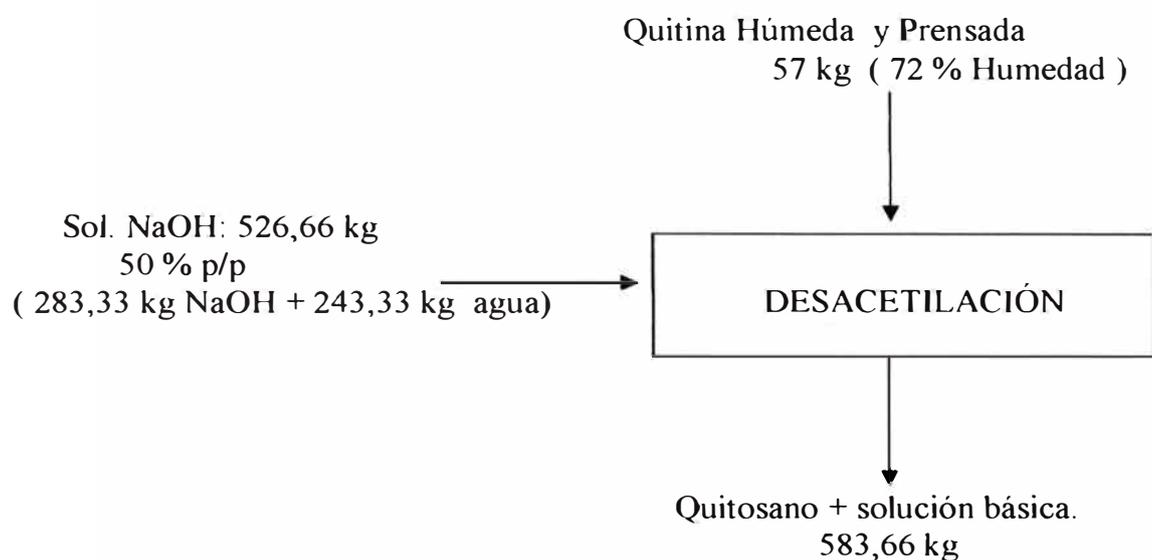
- ETAPA DE PRENSADO**

**Cuadro 6.8. Balance de Materia-Prensado**

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina Húmeda	117	57
Agua	-	60

C. ETAPA DE DESACETILACIÓN

Relación carga / solvente	: 1 / 10
NaOH	: 50% (p/p)
Tiempo (minutos)	: 60
Temperatura (°C)	: 120°C

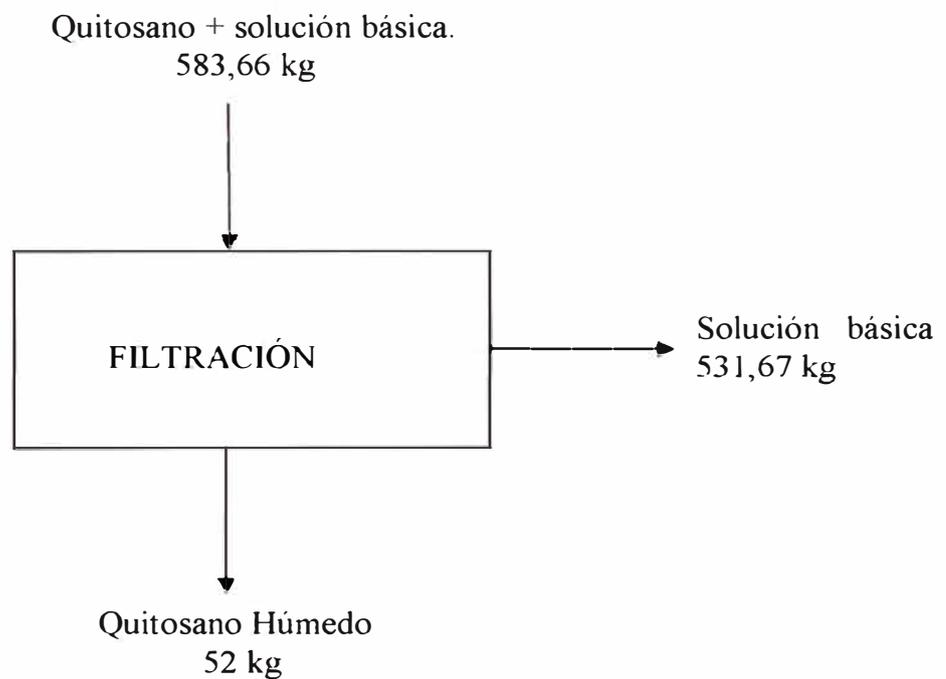


Cuadro 6.9. Balance de materia-Desacetilación

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitina Húmeda	57	-
Solución de NaOH (50% p/p)	526,66	-
Quitosano + solución básica	-	583,66

Para el cálculo del agua agregada en esta etapa, se debe considerar el 72 % de humedad de la quitina obtenida, por lo tanto al preparar la solución de NaOH al 50% se debe agregar 243,3 kg y no 283,33 kg de agua.

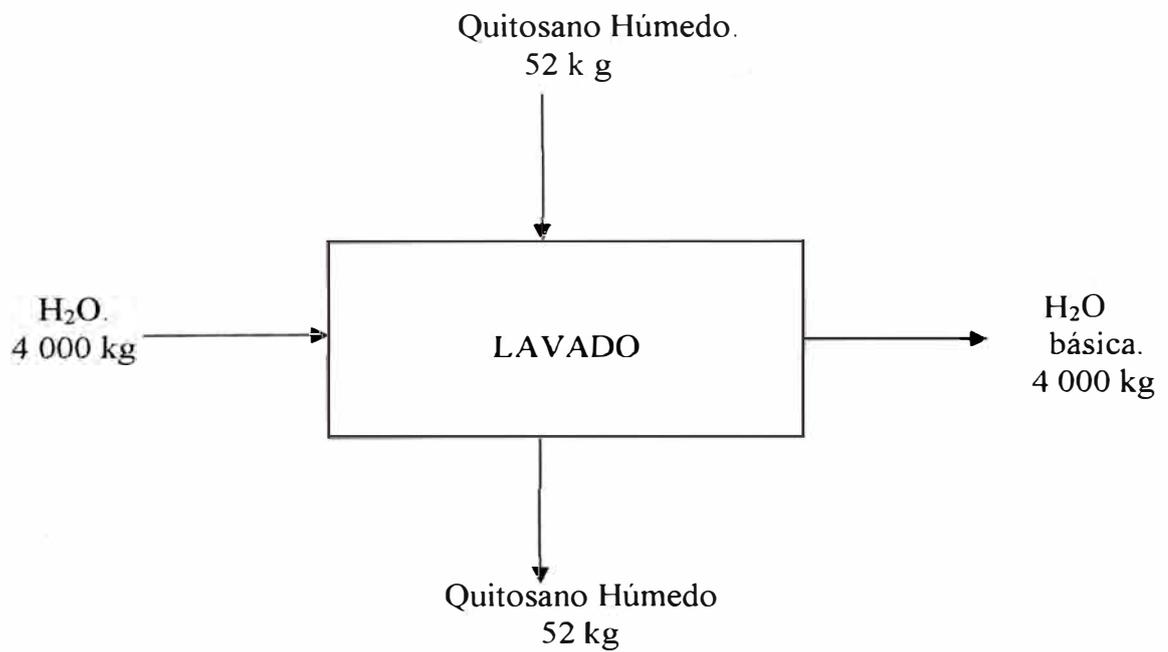
- **ETAPA DE FILTRADO**



Cuadro 6.10. Balance de materia-Filtrado

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Quitosano + solución básica	583,66	-
Quitosano Húmedo	-	52
Solución básica	-	531,67

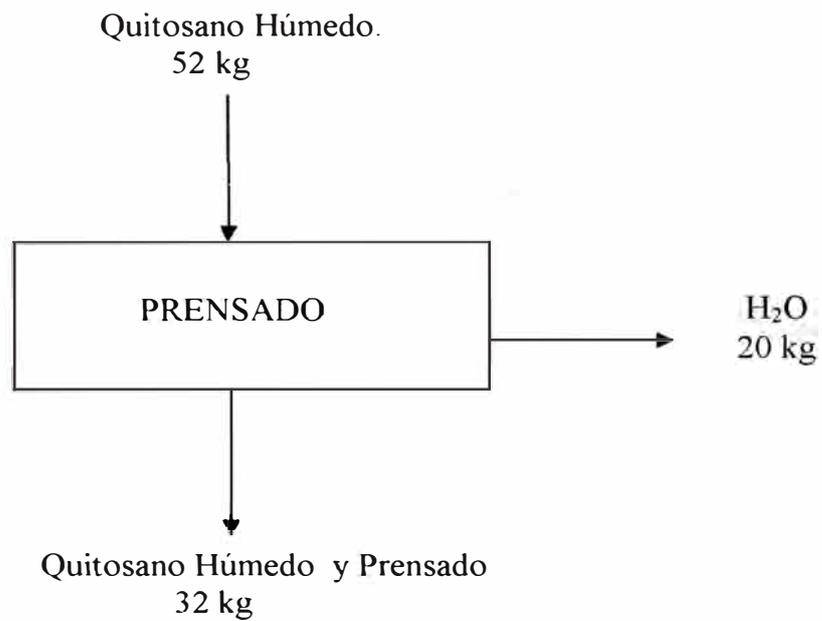
- ETAPA DE LAVADO**



Cuadro 6.11. Balance de materia-Lavado

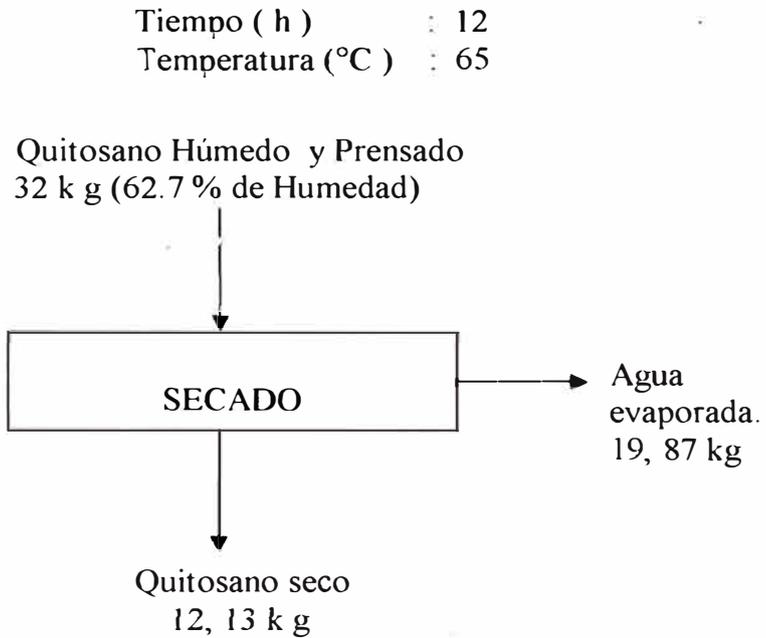
	Entrada (kg)	Salida (kg)
Qitosano Húmedo	52	52
Agua	4 000	-
Agua básica	-	4 000

- ETAPA DE PRENSADO**

**Cuadro 6.12. Balance de materia-Prensado**

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Qitosano + Húmedo	52	32
Agua	-	20

- **ETAPA DE SECADO**



Cuadro 6.13. Balance de materia-Secado

	Entrada (kg)	Salida (kg)
Qitosano Húmedo	32	-
Qitosano Seco	-	12,13
Agua Evaporada	-	19,87

6.2. Observaciones del balance de masa

A. Etapa de desproteínización.

- En la operación de filtración de la quitina calcárea, la solución básica final que contiene las proteínas es posible recircular ya que todo el NaOH inicial no es consumido y de esta manera es posible tener soluciones más concentradas de proteínas.
- En la operación de lavado de la quitina calcárea el agua básica resultante puede ser utilizada en la etapa de desmineralización para lavar quitina obtenida neutralizando de esta manera el HCl remanente.

B. Etapa de desmineralización.

- En la operación de filtración la solución ácida que contiene las sales principalmente CaCl_2 es posible recircular ya que al igual que en la etapa de desproteínización no todo el HCl inicial es consumido y de esta manera es posible obtener soluciones concentradas de CaCl_2 que pueden ser utilizadas en las industrias como la papelera. Otra alternativa es utilizar las soluciones ácidas para la extracción de las proteínas desminuyendo el pH de las soluciones básicas que inicialmente se encuentran hasta alcanzar su precipitación.
- En la operación de lavado de la quitina el agua ácida resultante puede ser utilizada en la etapa de desproteínización para lavar quitina calcárea obtenida neutralizando de esta manera el NaOH remanente.

C. Etapa de desacetilación.

- En la operación de filtración la solución básica remanente al igual que en la etapa de desproteínización no se consume totalmente por lo que la solución puede ser reutilizada reponiendo el NaOH consumido en la reacción.

6.3. Balance de energía

A. Energía en el proceso de desacetilación.

Se realiza en un reactor con aislante térmico, por lo que se considera que no existe pérdida de calor.

Calor absorbido:

$$Q_{\text{sensible}} = q_{\text{sol NaOH}} + q_{\text{quitina}} \dots\dots\dots (a)$$

$$T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (temperatura ambiente inicial)}$$

$$T_2 = 120 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (temperatura final de calentamiento)}$$

$$q_{\text{sol NaOH}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$$C_p_{\text{sol. NaOH}} = 0,7834 \text{ Cal/g }^\circ\text{C} \text{ (Perry)}$$

$$\text{Densidad}_{\text{sol. NaOH (50\% p/p)}} = 1,5253 \text{ g/cc (Perry)}$$

$$m_{\text{sol. NaOH}} = 526,66 \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{sol. NaOH}} &= (526,66 \text{ kg}) \cdot (0,7834 \text{ cal/g}^\circ\text{C}) \cdot (120-20) \text{ }^\circ\text{C} \\ &= 41\,258,54 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Cálculo del calor sensible absorbido por la quitina.

Hallando el Cp de la quitina

Para ello se realizó experimentalmente usando un calorímetro a presión constante.

- Se halló para ello el contenido de humedad de la muestra.

W vaso (g)	W vaso + Muestra	W vaso +Muestra seca	% Humedad
68,1931	69,0573	68,9821	8,71
47,293	48,2898	48,2072	8,28
44,3728	45,3753	45,2932	8,15
% Humedad Prom.=			8,38

- Para el cálculo del calor específico se tomaron tres muestras de quitina de pesos : 2,2459 g ; 2,0885 g y 1,8837 g
- Primero se halla la capacidad calorífica del calorímetro a utilizar, con la siguiente fórmula:

$$m \text{ agua} * C_e * (T_1 - T_{eq.}) + C_c (T_1 - T_{eq.}) = m \text{ agua fría} * (T_{eq.} - T_2)$$

Donde:

T1= temperatura inicial del agua y del calorímetro (°C)

T2= temperatura del agua fría (°C)

T_{eq}= temperatura de equilibrio del sistema (°C)

m = masa de agua a T₁ y T₂ (gr)

C_e= calor específico del agua (1 cal/g °C)

C_c= Capacidad calorífica del Calorímetro

T1(°C)	T2 (°C)	T eq.(°C)	m agua a T1 (gr)	m agua T2 (gr)	Cc (Cal/°C)
26,23	5,5	17,05	50	50	12,9
26,15	2,5	15,7	50	50	13,15
26,23	3	16	50	50	13,53
Cc(Cal/°C) prom.=					13,19

Calculado el Cc del calorímetro procedemos hallar el calor específico de la quitina utilizando la siguiente fórmula:

$$m_{\text{agua}} \cdot C_e \cdot (T_1 - T_{\text{eq}}) + C_c (T_1 - T_{\text{eq}}) = m_{\text{quitina}} \cdot C_{e \text{ quitina}} \cdot (T_{\text{eq}} - T_2)$$

Donde:

T1= temperatura inicial del agua y del calorímetro (°C)

T2= temperatura de la quitina (°C)

Teq= temperatura de equilibrio del sistema (°C)

Ce= calor específico del agua (1 cal/g °C)

Cc= Capacidad calorífica del Calorímetro (Cal/°C)

T1(°C)	T2 (°C)	T eq.(°C)	m agua a T1 (g)	m quitina (g)	Ce quitina (Cal/g.°C)
25,47	70,8	26,08	70	2,0885	0,6588
25,99	72,2	26,87	50	1,8837	0,6927
25,2	72	26,5	50	2,2459	0,6614
Ce prom. quitina					0,6709

$$\begin{aligned} q_{\text{quitina}} &= m_{\text{quitina}} \cdot C_{e \text{ quitina}} \cdot \Delta T \\ &= (57\,000\text{g}) \cdot (0,6709 \text{ cal/g}^\circ\text{C}) \cdot (120-20)^\circ\text{C} \\ &= 3\,824,13 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Por lo tanto: en (a)

$$Q_{\text{sensible adsorbido}} = q_{\text{sol NaOH}} + q_{\text{quitina}}$$

$$Q_{\text{sensible adsorbido}} = 41\,258,54 \text{ kcal} + 3\,824,13 \text{ kcal}$$

$$Q_{\text{sensible adsorbido}} = 45082,67 \text{ kcal} = 188445,56 \text{ kJ}$$

Luego el calor necesario para el proceso es:

$$Q_{\text{total}} = 188\,445,56 \text{ kJ}$$

$$\text{Pot} = 52\,346 \text{ W.}$$

B. Agitadores

Estos permiten la correcta homogenización en el proceso. Se tienen dos reactores en el proceso cada uno con sus respectivos agitadores. El agitador en el reactor donde se realiza el proceso de desproteínización y desmineralización tiene una potencia de 3 Hp, el agitador en el reactor donde se realiza el proceso de desacetilación es de 1 Hp. De manera efectiva el primer agitador opera por 136 min. y el segundo por 60 min.

La energía necesaria y la potencia de eje para movilizar el motor de estos agitadores es.

$$Q = \text{Potencia} \times t_1 + \text{Potencia} \times t_2$$

$$Q = 20\,948 \text{ kJ}$$

$$\text{Pot} = 2\,200 \text{ W}$$

C. Bombas del proceso

Se necesita dos bombas en el proceso de 0,5 HP. De manera efectiva la primera bomba trabaja por 10 minutos y la segunda por 25 minutos

La energía necesaria y la potencia de eje para movilizar el motor de estas bombas es:

$$Q = \text{Potencia} \times t_1 + \text{Potencia} \times t_2$$

$$Q = 783 \text{ kJ}$$

$$\text{Pot} = 746 \text{ W}$$

D. Transportadores tornillo sin fin.

Tienen una potencia de eje de 0,5 HP cada una, los dos transportadores operan durante 30min. La energía necesaria y la potencia de eje para movilizar estos transportadores es:

$$Q = \text{Potencia} \times t$$

$$Q = 1343 \text{ kJ}$$

$$\text{Pot} = 746 \text{ W}$$

E. Secado del quitosano.

El quitosano obtenido es sometido a secado por 12 h a la temperatura de 65 °C. El calor ganado es:

Para hallar el valor del calor se considera C_e del quitosano igual al de la quitina.

$$C_e \text{ quitosano} = 0,67 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$Q = 12 \times 2,8 \times (65 - 20) \text{ kJ}$$

$$Q = 1512 \text{ KJ}$$

$$\text{Pot} = 35 \text{ W}$$

F. Molino de cuchilla

La materia prima necesita ser molida hasta un tamaño adecuado para que los reactivos líquidos tengan acceso a los sitios activos de la parte sólida a fin de obtener condiciones uniformes de reacción.

Para ello se utiliza un molino de cuchilla de 1.5 Hp de una capacidad de 50 kg/h, por lo que la energía necesaria y la potencia es:

$$Q = 7920 \text{ kJ}$$

$$\text{Pot} = 1100 \text{ W}$$

Cuadro 6.14. Consumo de Potencia

	Potencia (kw)	Tiempo (min)	Consumo(kw-h)
Molino de cuchilla	1,1	120	2,2
Desacetilación	52,35	60	52,35
Agitadores	2,2	196	7,18
bombas	0,746	35	0,43
Transportadores de tornillo	0,746	30	0,37
Secador	0,035	720	0,42
Total			62,95

6.4. Costos de procesamiento.

En una Planta de producción de quitosano que procesa 100 kg de cabeza de langostino por lote, de esta cantidad que ingresa a la unidad piloto se obtiene de acuerdo a los resultados experimentales 12,13 kg de quitosano. Se necesita 3 personas (mano de obra) para esta labor.

6.4.1. Costos Directos de producción.

a) Materia prima e Insumos.

Se realiza el costo de materia prima e insumos en la obtención de quitosano. Se considera que el costo de materia prima es cero dado que es un residuo de las industrias langostineras, el costo de los insumos de NaOH y HCl se considera el precio de grado industrial y teniendo en cuenta que estos reactivos son utilizados en exceso y no estequiometricamente se pueden reutilizar completando lo faltante.

Cuadro 6.15. Costo de materia prima e insumos

Descripción	PRIMER LOTE			SEGUNDO LOTE		
	Cantidad	Valor unitario.	Total (S/.)	Cantidad	Valor unitario.	Total (S/.)
Cabeza de langostino (kg)	100	0,00	0,00	100	0,00	0,00
Ac.Clorhídrico (L).	70	5,6	392	17,5	5,6	98
Hidróxido de Sodio (kg)	363,33	1,96	777,53	116,33	1,96	228
Total (S/.)			1 170	Total (S/.)		326

b) Servicios.**Cuadro 6.16. Costo de servicios**

Servicios	Cantidad	Precio unitario (S/.)	Total (S/.)
Electricidad (kw-h)	62,95	0,34	21,4
Agua Potable(m ³)	13,67	0,87	11,9
Total (S/.)			33,3

c) Mano de obra

Para la producción se requiere la participación de 3 personas para la elaboración de este volumen de producción se necesita 5 horas y 30 minutos de trabajo. La remuneración mensual que percibirían será de S/ 600 considerando 20 días de trabajo y un jornal de 10 horas diarias, por lo que el costo de hora hombre será de 3 S/. H-h.

Cuadro 6.17. Costo de mano de obra

Personas	Cantidad	Salario (S/. H-h)	Total (S/.)
Trabajador	3	3	49,5

d) Costos directos de producción**Cuadro 6.18. Costos directo de producción**

Descripción	PRIMER LOTE	SEGUNDO LOTE
	Costo (S/.)	Costo (S/.)
Materia prima e insumo	1170	326
Mano de obra	49,5	49,5
Servicios	33,3	33,3
Total (S/.)	1 252,7	408,8
Total (\$/)	358	116,8

Tipo de cambio: 1\$ = S/. 3,5

- Del total de NaOH utilizado en el proceso de desacetilación solo el 10% es consumido en la reacción, por lo cual para el siguiente lote solo hay que adicionar lo faltante.
- En la etapa de la desmineralización del total de HCl utilizado solo el 25% es consumido, por lo cual para el siguiente lote también hay que agregar solo lo faltante.
- El precio de venta de quitosano en el mercado varía mucho desde 10 a 1000 \$/kg. Esta variación depende de la calidad del producto, su pureza y su funcionalidad en sistemas biológicos. Para uso como

adsorbente el precio de venta del quitosano es de aproximadamente 15 \$/kg [29], [30].

- El costo unitario de producción de quitosano es de 9,7 \$/kg, excepto para el primer lote que es de 30 \$/kg.

6.5. Diagrama de flujo del proceso

A continuación se propone el diagrama de flujo para la obtención de quitosano en donde se puede apreciar los equipos principales de la unidad Piloto.

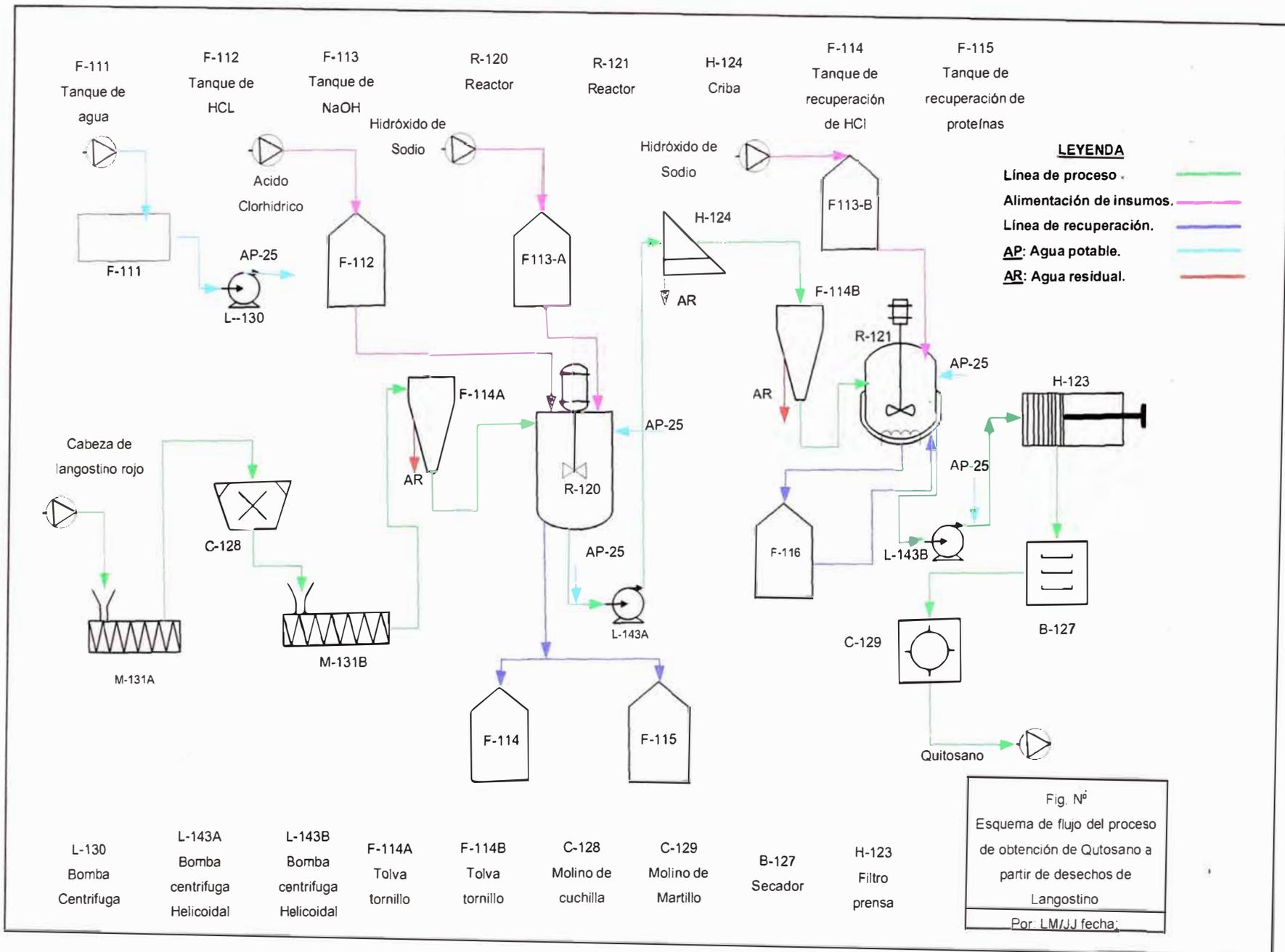


Fig. 6.1. Diagrama de flujo del proceso

6.6. Descripción del Proceso:

El proceso de obtención de quitosano se describe a continuación:

La materia prima húmeda es transportada a través del tornillo sin fin (M-131A) hasta el molino de cuchillas (C-128) para obtener un tamaño adecuado de la materia prima (1- 1,5 cm) que permita una reacción homogénea entre los reactivos y la materia prima, luego de obtener un tamaño adecuado de la materia prima es transportada por el tornillo sin fin (M-131B) hasta una tolva tornillo (F-114), con el objetivo de almacenar la materia prima molida y eliminar el agua en exceso por gravedad permitiendo alimentar al reactor (R-120) la materia prima con menor cantidad de agua, evitando así la dilución de la solución de NaOH el cual iniciará el proceso de desproteínización. En el reactor (R-120) se alimenta la materia prima molida y la solución diluida de NaOH para iniciar el proceso de desproteínización, al finalizar el proceso el producto es lavado y la solución que contiene proteínas es recuperado en el tanque (F-115) para su posterior procesamiento, a continuación en el mismo reactor se realiza la desmineralización para ello se alimenta al reactor una solución diluida de HCl. Terminado el proceso de desmineralización se obtiene quitina el cual es lavada y transportado mediante la bomba (L-143 A) a la tolva tornillo (F-114 B), antes de llegar la quitina a la tolva es filtrada en la criba (H-124). En el reactor (R-121) se alimenta la quitina obtenida y una solución de NaOH concentrada para llevar a cabo el proceso de desacetilación a temperatura alta ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) para obtener quitosano. El quitosano obtenido es lavado, filtrado, prensado (H-123), secado (B-127) y molido (C-129) según su requerimiento para su posterior comercialización.

6.7. Requerimientos de equipos

La planta piloto para la obtención de quitosano a partir de la cabeza de langostino es de tipo discontinuo o por lotes tomándose una base de 100 kg de materia prima por lote de producción para efectos de diseño.

Este diseño propuesto no necesariamente se ajusta aquellos resultados obtenidos a escala laboratorio.

ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DOSIFICACIÓN DE AGUA	
Identificación : Item Tanque Código : F 111 Cantidad : 1	
FUNCIÓN	: Dosificación del agua al proceso
OPERACIÓN	: Discontinuo o Batch
TIPO	: Vertical cilíndrico
MATERIAL	: Concreto armado con recubrimiento interno de losetas cerámicas
CAPACIDAD	: 16,26 m ³
DIÁMETRO	: 2,4 m
ALTURA	: 1,1 m
TAPA	:Techo plano
BASE	: Tronco plano
CONTROLES	: Control de Nivel
 AISLAMIENTO	: Ninguno

ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DESPROTEINIZACIÓN (NaOH AL 10% p/p) Y DESMINERALIZACIÓN (HCl AL 10% v/v)

Identificación : Item Tanque

Código : R 120

Cantidad : 1

FUNCIÓN : Extraer las proteínas y los minerales de las cabezas de langostino

OPERACIÓN : Discontinuo o Batch

TIPO : Vertical cilíndrico

MATERIAL : Acero Inoxidable 316L

CAPACIDAD : 0,98 m³

DIÁMETRO : 0,9 m

ALTURA : 1,5 m

TAPA : Techo plano

BASE : Tronco cónico

AGITADOR : Turbina de 6 palas planas (300 rpm) , de acero inoxidable 316.

MOTOR ELECTRICO: 3 HP

CONTROLES : Control de Nivel, tiempo.

AISLAMIENTO : Ninguno

**ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DESACETILACIÓN CON NaOH
AL 50% p/p**

Identificación : Item Tanque
Código : R 121
Cantidad : 1

FUNCIÓN : Transforma la quitina en quitosano

OPERACIÓN : Discontinuo o Batch

TIPO : Vertical cilíndrico

MATERIAL : Acero Inoxidable 316L

CAPACIDAD : 0,5 m³

DIÁMETRO : 0,8 m

ALTURA : 1,2 m

TAPA :Techo plano

BASE : Tronco cónico

AGITADOR : Ancla (600 rpm) , de acero inoxidable 316L.

MOTOR ELECTRICO: 0.7-1HP

CONTROLES : Control de Nivel, control de temperatura, tiempo

AISLAMIENTO : Enchaquetado para mantener la temperatura óptima

ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DOSIFICACIÓN DE NaOH AL 10% p/p	
Identificación :	Item Tanque
	Código : F112 A
	Cantidad : 1
FUNCIÓN :	Dosificación De Hidróxido de Sodio al 10% p/p al proceso
OPERACIÓN :	Discontinuo o Batch
TIPO :	Vertical cilíndrico
MATERIAL :	Acero inoxidable 316L
CAPACIDAD :	1,7 m ³
DIÁMETRO :	1,2 m
ALTURA :	1,7 m
TAPA :	Techo plano
BASE :	Tronco Plano
CONTROLES :	Control de Nivel
AISLAMIENTO :	Ninguno

ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DOSIFICACIÓN DE HCl AL 10% v/v	
Identificación :	Item Tanque
	Código : F113
	Cantidad : 1
FUNCIÓN :	Dosificación De Hidróxido de Sodio al 10% p/p al proceso
OPERACIÓN :	Discontinuo o Batch
TIPO :	Vertical cilíndrico
MATERIAL :	Acero inoxidable 316L
CAPACIDAD :	1,5 m ³
DIÁMETRO :	1,1 m
ALTURA :	1,7 m
TAPA :	Techo plano
BASE :	Tronco Plano
CONTROLES :	Control de Nivel
AISLAMIENTO :	Ninguno

ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE DOSIFICACIÓN DE NaOH AL 50% p/p	
Identificación :	Item Tanque
	Código : F112 B
	Cantidad : 1
FUNCIÓN	: Dosificación De Hidróxido de Sodio al 50% p/p al proceso
OPERACIÓN	: Discontinuo o Batch
TIPO	: Vertical cilíndrico
MATERIAL	: Acero Inoxidable 316L
CAPACIDAD	: 0,95 m ³
DIÁMETRO	: 0,95 m
ALTURA	: 1,4 m
TAPA	:Techo plano
BASE	: Tronco Plano
CONTROLES	: Control de Nivel
AISLAMIENTO	: Ninguno

TRANSPORTADORES DE TORNILLO SIN FIN	
Identificación : Item Transportador Código : M131 Cantidad : 2	
FUNCIÓN	: Transportar el material sólido.
OPERACIÓN	: Discontinuo o Batch
MATERIAL	: Acero al carbón
DIÁMETRO	: 0,09 m
LONGITUD	: 3,5 m
MOTOR ELECTRICO: 0,5HP	

BOMBAS DEL PROCESO	
Identificación : Item Bomba Código : L-143 Cantidad : 2	
FUNCIÓN	: Transportar quitina y quitosano.
OPERACIÓN	: Discontinuo o Batch
MATERIAL	: Acero inoxidable AISI 316L
CAPACIDAD	: 10 gpm
VELOCIDAD DEL MOTOR	: 750 rpm
MOTOR ELECTRICO: 0,5HP	

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Es posible obtener quitosano a partir de la cabeza de langostino rojo utilizando condiciones de reacción menos drásticas, que traen como resultado que el polímero sufra una menor degradación lográndose pesos moleculares mayores, traduciéndose también a una reducción de costos en el caso que se utilice esta metodología para la producción de quitosano.
- Se pudo obtener un quitosano de alto grado de desacetilación y peso molecular, mediante la adaptación de las condiciones reportadas en otros métodos.
- El quitosano procedente de la cabeza de langostino rojo con un grado de desacetilación de 82,10% presenta una alta capacidad de adsorción de iones plata (96 %) a $\text{pH} = 4$ en procesos de 1 hora de operación y trabajando con un tamaño de partícula de malla 40-60.
- Al modelar un sistema de adsorción de iones plata, utilizando la isoterma de Langmuir o isoterma de Freundlich, se puede deducir que la adsorción se debe principalmente al complejamiento de los iones plata, con los grupos funcionales activos del adsorbente, grupos amino, y en alguna medida a una adsorción física.
- Los datos del proceso de adsorción de iones Ag^+ se ajustan a la isoterma de Freundlich, debido a que no se logra la saturación de la monocapa para las condiciones estudiadas.
- El material adsorbente en estudio presenta un comportamiento similar a una resina de intercambio iónico en cuanto a que pueden retener y desorber iones Ag^+ . Por lo tanto, estos polímeros obtenidos a partir de un material de

desecho de la industria pesquera-conservera, son potencialmente aplicables en tratamiento de efluentes líquidos generados por la actividad industrial.

- Al evaluar la capacidad de retención de iones Ag^+ al quítosano recuperado después de ser desorbido con ácido sulfúrico 0,1 M, sólo se tiene un porcentaje de captación de iones Ag^+ del 30%, lo cual indica que al utilizar ácido sulfúrico como eluente no es el adecuado ya que este altera las propiedades adsorbentes del quitosano.
- Utilizando la técnica de la primera derivada de UV se pudo caracterizar el material bioadsorbente determinando el grado de desacetilación. El grado de desacetilación influye en la cantidad de metal que se retiene. A menor cantidad de grupos acetilos mayor es la retención del metal.
- Se concluye factible este proceso, por cuanto los costos de producción son bajos, ya que la materia prima es un desecho industrial que está cada vez en abundancia por el aumento en el requerimiento del langostino para consumo directo.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Broussignac. P. Chitosan, Chim. Ind. Genie. Chim., **99**,1241-1247 (1968).
- [2] Mima S., Miya M., Iwamoto R. y Yoshikawa S., J. Appl. Polym. Sci., **28**, 1909- 1917 (1983).
- [3] Kurita K.,Tomita K., Tada T., Ishii S., Nishimura S. y Shimoda K., J. Polymer Science (A) Polymer Chemistry , **31**, 485-491 (1993).
- [4] Carol L. Lasko; Matthew P. Hurst, Enviromental Science & Technology, **33**:20, 3622-3626 (1999)
- [5] Karthikeyan G., Anbalagan K. y Muthulakshmi Andal N., J. Chem. Sci., **116**:2,119-127(2003).
- [6] Muzzarelli Ricardo. A.A., Chitin, Pergamon Press Ltd., Great Britain, 1-5 (1997).
- [7] Muzzarelli Ricardo. A.A., Chitosan in Pharmacy and Chemistry. Ed., Riccardo A.A. Muzzarelli, Corrado Muzzarelli, Atec, Italy, 1-8, (2002).
- [8] Hirano, S., "Production and Aplication of Chitin and Chitosan in Japan" Editado por Skjak-Breaek G., Anthonsen T. y Sandford P., Chitin and Chitosan Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications, 37-43 (1988).
- [9] Brine Charles J., Austin Paul R., "Comp. Biochem. Physiol", **69**, 283-286(1981).

- [10] Hong Kyoon No y Samuel P Meyers en Chitin Handbook.ed Ricardo A.A.Muzzarelli, Martin G. Meter, Atec, Grottammare, Italia, 475-489, (1997).
- [11] Lizardi J. Implementación de tecnologías alternativas para la obtención de polisacáridos funcionales a partir de biodesechos quitinosos. (tesis de Maestría, Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Hermosillo, 1998).
- [12] Simpson B. K., Dauphin L.y Smith J.P.. Recovery and Characterization of Carotenoprotein from Lobster (*Homarus americanus*) Waste, *J. of Aquat. Food Prod. Tech.* **1**, 129-145 (1192).
- [13] C.G: Anderson, N. DePablo y C:R: Romo. Antartctic Krill (*Euphasia superba*) as a source of chitin and chitosan, proceedings of the First Internacional Conferencie on Chitin/ chitosan. R.A.A. Muzzarelliy E. R. Pariser (MIT Sea Grant Program, Cambridge, MA, 1978) pp. 54-63.
- [14] Domszy J. y Roberts G., *Makromol Chem.*, **186**,1671-1677(1985).
- [15] Kyoon NoH., Meyers S. P., Chitin Handbook. Ed. Riccardo A.A. Muzzarelli, Martin G. Peter, Atec, Grottammare, Italy, 475-489, (1997).
- [16] Bough W. A., salter W.L., Wu A. C. M., Perkins B. e.,” *Biotecthnology and Bioengineering*”, **20**, 1931-1943 (1978) .
- [17] Majeti N.V, *Reactive & Functional Polymers*, **46**,1—27 (200)
- [18] Veglio F. y Beolchini F., *Hydrometallurgy*, **44**, 301-316(1997).

- [19] Veglio F. y Beolchini F., Gasbarro A., Lara S., Corain B. y Toro L., *Hydrometallurgy*, **44**, 317-320 (1997).
- [20] Volesky B. y Holan Z.R.,” *Biotechnology Progress*”,**11**, 235-252 (1995)
- [21] Volesky B. y Chong K.H.,” *Biotechnology and Bioengineerin*”, **49**,628- 638 (1996).
- [22] Muzzarelli R.A.A. y Tubertini O., *Talanta*, **16**, 1571-1577 (1969).
- [23] Peniche-Covas C., Alvarez L. W. y Arguelle-Monal W., J. “*Appl. Polym. Sci*”., **46**, 1147-1150 (1992).
- [24] Schneider I. A.H., De Souza M.L. y Rubio J., “ Sorption of Cooper Ions from aqueous solution *Potamogeton luccens* Biomass”, *Mineral processing and Environment, IV Meeting of the Sourthem Hemisferion Mineral Technology*, Ed. By Castro S. Concha, F. Universidad de Concepción, Concepción, 341-353 (1994).
- [25] Vogel A.:” *Química Analítica Cuantitativa*”. Editorial Pueblo y Educación, Habana (1975).
- [26] Muzzarelli R.A.A y Rocchetti R. “*Determination of the degree of Acetylation of Chitosans by First Derivative Ultraviolet Spectrophotometry, Carbohydr. Polym*”.**5**, 461-472(1985).
- [27] Wei Wang, Shuquin Bo, Shuqing Li and Wen Quin,”*Int. J. Biol. Macromol*” , **13**, pp. 281-285 (1991).

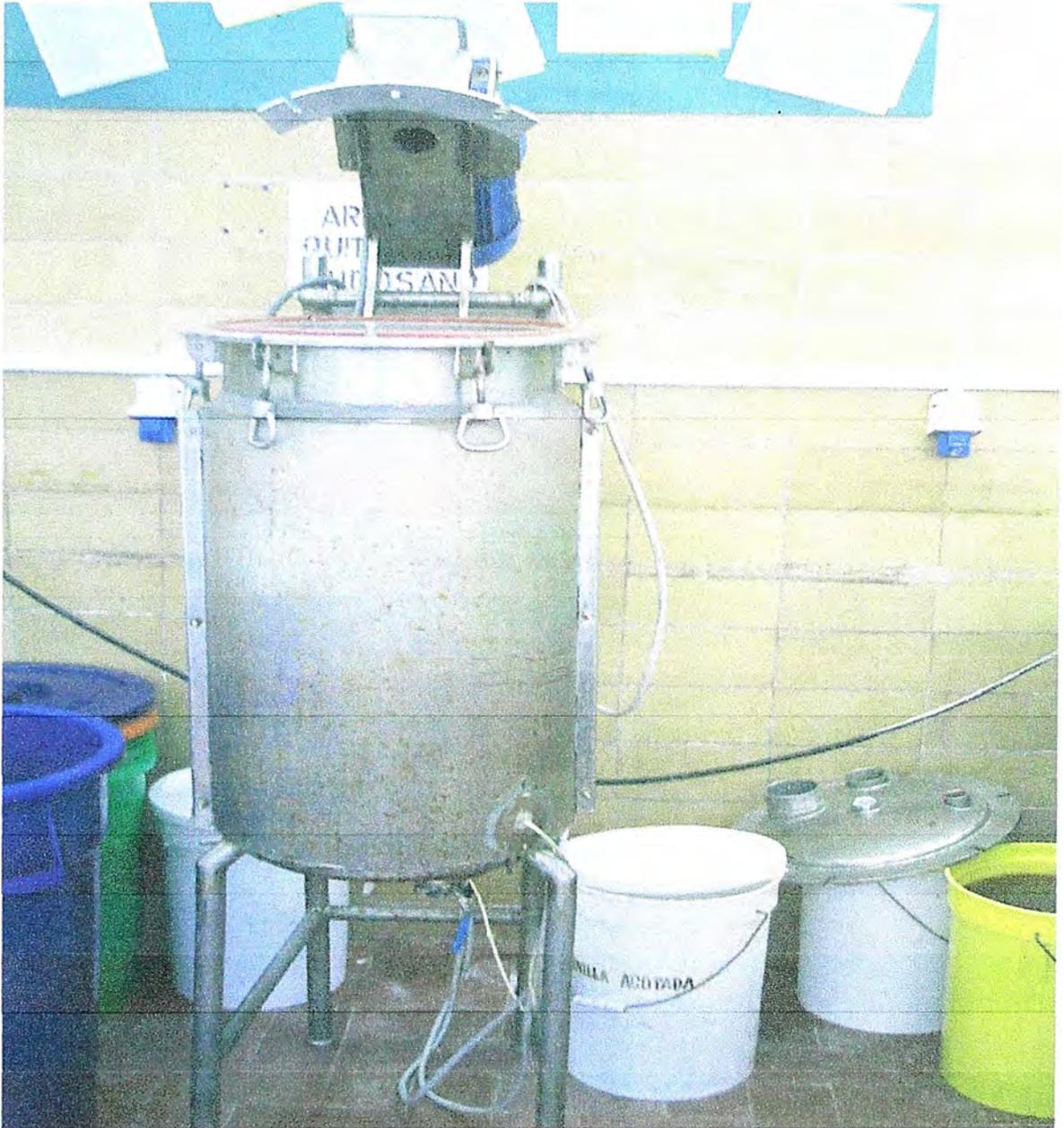
- [28] Guibal E., Milot C.y Roussy J., Chitin Handbook, R.A.A. Muzzarelli and M.G.Peter, eds.," European Chitin Society", 423-429 (1997).
- [29] Correr Gregory L.y Way J. Douglas , " Chitosan beads to remove heavy metals from wasterwater". Obtenido el 2 de enero del 2006 en: <http://dalwoo.com/chitosan/rorrer.html>
- [30] Ruiz Planas, Montserrat " Development of Techniques Based on Natural Polymers for the Recovery of Precious Metals". Obtenido el 2 de enero del 2006 en:
www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0619102-193943/04CAPITOL2.pdf
- [31] Ulrich.D."Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química"
Editorial McGraw Hill, México (1992).

CAPITULO IX

ANEXOS

ANEXO I

FOTOGRAFÍA REFERENTE A LOS EQUIPOS USADOS



FOTOGRAFIA 1. Reactor multiusos para obtener quitina y quitosano



FOTOGRAFIA N° 2 Medidor de pH



FOTOGRAFIA N° 3 Prueba de adsorción de iones plata

ANEXO II

EJEMPLO DE DISEÑO DE TANQUE AGITADO

PROCEDIMIENTO DE DISEÑO

El perfil de diseño y selección de los tanques que se presenta a continuación se hacen tomando en cuenta los criterios indicados en [31].

Para iniciar el diseño se tendrá en cuenta la cantidad de cabeza de langostino que se deberá procesar por lote.

Cabeza de langostino procesada por lote = 100 kg.

La capacidad de los equipos en metros cúbicos se calcula mediante la siguiente relación:

$$Capacidad = \frac{M}{\rho}$$

Donde:

M = masa que ingresa al equipo en kg.

ρ = densidad de la solución en kg/m³

El volumen de diseño ($V_{\text{diseño}}$), se calcula usando un factor de seguridad del 25% sobre las dimensionamiento, excepto para los tanques de agitación que se aplica un 30% , por razones prácticas derivadas de las observaciones derivadas de laboratorio.

$$V_{\text{diseño}} = 1,20 \times V_n$$

Donde :

V_n = volumen nominal

En el cálculo del V_n para los tanques agitados donde hay material sólido hay que considerar que por cada 10 kilogramo de este sólido el volumen de la solución se incrementa en aproximadamente 3,3 litros (valor experimental).

Luego, en el cuadro 10.1 se resume las capacidades de los equipos principales que se utilizan en la producción de quitosano. Es decir su volumen nominal y el volumen de diseño ($V_{\text{diseño}}$).

Cuadro 1. Capacidades de los principales equipos

Descripción	Masa (kg)	Densidad (kg/m ³)	V_n (m ³)	$V_{\text{Diseño}}$ (m ³)
Tanque de desproteínización	724,66	1000	0,757	0,984
Tanque de desmineralización	648	1000	0,671	0,872
Tanque de desacetilación	586,66	1525	0,403	0,524
Tanque de Dosificación de NaOH (50% p/p)	1173,32	1525	0,769	0,923
Tanque de Dosificación de NaOH (10% p/p)	1449,33	1000	1,449	1,739
Tanque de Dosificación de HCl (10% v/v)	1296	1000	1,296	1,555

TAMAÑO OPTIMO DE RECIPIENTES.

En la construcción de un recipiente de cierta capacidad utilizando el mínimo de material, un criterio importante es determinar la relación correcta de la longitud (altura) al diámetro.

Esta relación óptima de la longitud al diámetro puede variar de 1,5 a 2 según el Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química de Gael D. Ulrich.

En este trabajo se toma la relación longitud al diámetro (L/D) de 1,5

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO DEL TAMAÑO ÓPTIMO

Se calcula el diámetro óptimo en pies con la siguiente relación:

$$D = \left(\frac{4 \times 0.035 \times V_{\text{diseño}}}{\pi \times 1.5} \right)^{1/3}$$

Cuadro 2. Dimensiones de los principales equipos

Descripción	V Diseño (m ³)	V Diseño (pies ³)	Diámetro (pie)	Longitud (pie)
Tanque de desproteínización	0,984	34,78	3,08	4,62
Tanque de desmineralización	0,872	30,81	2,96	4,44
Tanque de desacetilación	0,524	18,51	2,50	3,75
Tanque de Dosificación de NaOH (50% p/p)	0,923	32,59	3,02	4,52
Tanque de Dosificación de NaOH (10% p/p)	1,739	61,41	3,72	5,59
Tanque de Dosificación de HCl (10% v/v)	1,555	54,92	3,59	5,38
Tanque de Dosificación de Agua	16,44	580,80	7,88	11,81

CONSUMO DE POTENCIA EN TANQUES AGITADOS

El consumo de potencia se calcula con la siguiente expresión:

$$P = \frac{\phi N F_R^M \eta^3 D_A^5 \rho}{g_c}$$

Donde:

P= Potencia necesaria para mover el rodete.

Φ = función de potencia que depende experimentalmente del número de Reynolds (Nre) para factores de forma constantes.

$$N_{Re} = \frac{\eta Da^2 \rho}{\mu}$$

N_{Fr} = Número de Fraude

$$N_{Fr} = \frac{\eta^2 Da}{\rho}$$

Donde:

η : velocidad de giro del rodete

Da: Diámetro del rodete

ρ : Densidad del líquido

gc: constante de aceleración de la gravedad

El número de Fraude interviene cuando se forma vórtice y solamente para $Nre \geq 300$. En tanques con placas deflectoras con agitadores de hélice introducidos lateralmente, o para $Nre < 300$ no se forma vórtice y el NFr deja de ser una variable.

Para $Nre < 10$ el flujo es laminar y la densidad deja de ser un factor importante y la potencia se calcula por la siguiente ecuación:

$$P = \frac{K_L \eta^2 D_A^3 \mu}{gc}$$

Para $N_{re} > 10^4$ el flujo es completamente turbulento y el tanque agitado con placas deflectoras la función potencia es independiente del N_{re} y la viscosidad deja de ser un factor. La variación del N_{Fr} tampoco influye.

La potencia se calcula por la siguiente ecuación:

$$P = \frac{K_T \eta^3 D_{AP}^3 \rho}{gc}$$

En el cuadro 3 se dan valores de las constantes K_L y K_T para diferentes tipos de rodets.

Cuadro 3. Constantes K_L y K_T para diferentes tipos de rodets

Tipo de rodete	K_L	K_T
Hélice (paso cuadrado, tres palas)	41	0,32
Hélice (Paso igual 2, tres palas)	43	1
Turbina(seis palas planas)	71	6,3
Turbina (seis palas Cuadradas)	70	4,8
Turbina de turbina (seis paletas)	70	1,65
Paletas planas (dos palas)	36,5	1,70
Turbina Cerrada (seis palas curvadas)	97,5	1,08
Turbina cerrada (constator, sin placas deflectoras).	172,5	1,12
Ancla	300	0,35

Fuente: Operaciones básicas de Ingeniería Química MC: Cabe, W; Smith, J.
Editorial Reverte S:A Barcelona, España 1981

CÁLCULO DEL CONSUMO DE POTENCIA EN TANQUES AGITADOS.

Los tanques de desproteínización, desmineralización y desacetilación serán accionados con cuatro placas deflectoras y con un agitador de turbina de 6 palas a excepción del tanque de desacetilación que utilizará un agitador tipo ancla.

Factores de forma:

$$S1 = \frac{Dt}{Da} = \frac{3}{1}, S2 = \frac{E}{Da} = 1, S3 = \frac{L}{Da} = \frac{1}{4}, S4 = \frac{H}{Dt} = 1$$

Donde:

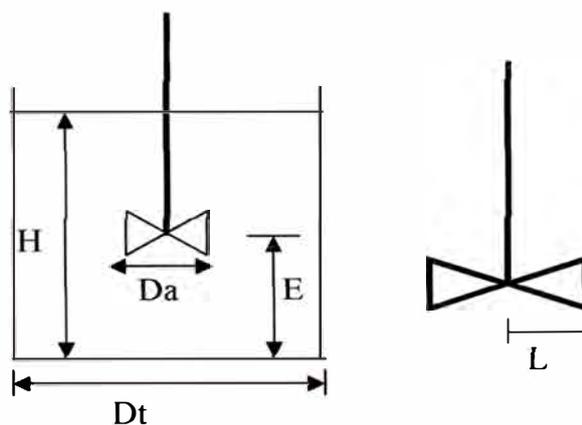
Dt= Diámetro del tanque.

Da= Diámetro del rodete.

E= Profundidad del rodete medido desde el fondo del tanque.

L= Longitud de las palas del rodete.

H=Altura del líquido en el tanque.



Cuadro 4. Datos de diseño para los tanques agitados

Datos de diseño	Tanque de desproteinización	Tanque de desmineralización	Tanque de Desacetilación
Densidad de solución. (ρ), kg/m ³	1000	1000	1500
Viscosidad de la solución(μ), Pa.s	0,001	0,001	0,012
Velocidad de giro del rodete. (η), rpm	900	300	600
Diámetro del rodete.(Da), m	0,31	0,30	0,25
Diámetro del tanque.(Dt), m	0,94	0,90	0,76

Potencia requerida para el funcionamiento del tanque agitado:

$$P = \frac{\phi N F_R^M \eta^3 D_A^5 \rho}{g c}$$

Calculo del número de Reynolds (Nre)

$$Nre = \frac{\eta D a^2 \rho}{u}$$

Cuadro 5. Número de Reynolds para los tanques agitados

	Tanque de desproteinización	Tanque de desmineralización	Tanque de Desacetilación
Nre	480 500	450 000	78 125

Como el número de Reynolds $N_{re} > 10^4$ en cada uno de los casos el fluido es completamente turbulento. Luego el consumo de potencia se evalúa con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{K_T \eta^3 D_A^3 \rho}{gc}$$

Donde K_T es una constante que depende del tipo de rodete

Cuadro 6. Potencia necesaria para los tanques agitados

	Tanque de desproteinización	Tanque de desmineralización	Tanque de Desacetilación
K_T	6,3	6,3	0,35
Potencia (P), Hp	3,0	2,5	07-1