

1
25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“QUITOSÁN.
APLICACIONES Y ASPECTOS
ECONÓMICOS
(ESTUDIO MONOGRÁFICO)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

SERGIO BARRIENTOS RAMIREZ

ASESOR: DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



VERDAD NACIONAL
AVANZADA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

J. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTOS SUPERIORES CUAUTITLAN
EXAMENES APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Quitosán. Aplicaciones y aspectos económicos (Estudio monográfico)

que presenta el pasante: Sergio Barrientos Ramírez

con número de cuenta: 880115-8 para obtener el TITULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx, a 19 de abril de 1999

PRESIDENTE

Q. Rafael García Barrera

VOCAL

Q. José Guadalupe García Estrada

SECRETARIO

Dr. Javier Revilla Vázquez

PRIMER SUPLENTE

Q. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo

SEGUNDO SUPLENTE

Q. Ma. del Pilar Castañeda Arriaga Hu. de Pilar Castañeda

*A Papá y a Mamá
Isidro y Ma de la Luz*

*A mis hermanos
Marcos, Julio y Rosa*

*A mis sobrinos
Evelin y Jorge*

*Quienes me han mostrado que
el amor es un estado de reunión
y participación, y a través de su
cariño y apoyo entreveo una vida
más plena.*

Agradecimientos

Al Dr. Javier Revilla por su apoyo , su ejemplo y sobre todo su confianza en mi.

A la profa. Olga Becerril por su amistad y por ser quien me puso en el camino de la química.

A los profesores: Rafael García Barrera, José Guadalupe García, Javier Revilla Ma. del Rosario Rodríguez y Ma. del Pilar Castañeda, por sus comentarios y sugerencias sobre esta tesis.

A mis maestros, parte fundamental de mi formación profesional :

Pablo Perez-Gavilán, Guillermo Penieres, Ma. Eugenia Carbajal, Adolfo Obaya, Norma Vazquez, Verónica Altamirano, Victoria Hernandez, Antonio Osornio, Porfirio García, Antonio Trejo, Enrique Angeles, Andrea Becerril, Elia C. León, Rafael García Barrera.

Al Dr. Leonardo Rios todo el apoyo brindado a este trabajo de tesis

Al Ing. Sergio Del Valle su asesoría dentro del CID y su participación en la búsqueda de información para esta tesis.

A la Dra. Angeles Torres la asesoría dentro del CID y la ayuda para afinar detalles de éste trabajo.

A Rodolfo Rivera, cuyo apoyo fue decisivo para terminar la carrera.

A la Dra. Encina Prada Marcos, cuyos puntos de vista enriquecieron los míos.

A Rosy Moreno, su amistad.

A mis cuates : Roberto, Benancio, Nacho, Luis, Hans, Eradio, Pablo, Cuellar y Alex, por todo

Ya los amigos con quienes compartí momentos gratos en esta facultad :

La pequeña, Adri, Leonor, Julio Soto, Imelda, Paula, Leti, Vero, Rodrigo Tarkus, Beto, Nacho, Cercio, Isra, Ana e Isabel.

A Lourdes

*Hier ta présence, aujourd'hui ton essence
peu importe le temps ni la distance
présence et essence renferment
une pluralité de sensations, opération
capable de changer le monde, inspiration,
magie, sublimation, prière, folie, extase,
nostalgie, vision, analogie.*

*Bref, tu réussis à ce que le plus simple transcende.
Les personnes que l'on aime ne s'éloignent pas en réalité*

Índice general

Objetivos	1
1. Introducción general	3
2. Quitina y Quitosán	
2.0 Introducción	13
2.1 Propiedades de la quitina y el quitosán	15
2.1.1 Reacciones químicas del quitosán	19
2.2 Biosíntesis de la quitina	21
2.3 Biodegradabilidad de la quitina y el quitosán	24
2.4 Obtención de la quitina y el quitosán	27
2.5 Especificaciones de la quitina y el quitosán	32
2.6 Aplicaciones	35
3. Fibras	
3.0 Introducción	42
3.1 Producción de las fibras de quitina	44
3.2 Disolución de la quitina	48
3.3 Producción de fibras de quitosán	49
3.4 Tecnología actual	51

3.5 Fibras de quitina y quitosán para la industria textil	52
3.6 Fibras de quitina y quitosán en la industrial de la pulpa y el papel	54
3.7 Filamentos de hongos	55
3.8 Propiedades mecánicas de las fibras de quitina y quitosán	57
3.9 Propiedades físico/térmicas de las fibras de quitina y quitosán	58
3.10 Superficie de la fibra y estructura transversal	59
3.11 Propiedades quelantes de las fibras de quitosán	61
4. Membranas	
4.0 Introducción	66
4.1 Preparación de las membranas	68
4.2 Tecnología actual	69
4.3 Aplicación en ósmosis inversa	71
4.4 Pervaporación	73
4.5 Películas biodegradables	76

5. Procesos de separación

5.0 Introducción	83
5.1 Tratamiento de aguas	84
5.2 Cromatografía	89
5.3 Remoción de iones metálicos	94

6. Aspectos económicos

6.0 Introducción	103
6.1 Competición, cooperación y patentes	105
6.2 Consideraciones regulatorias	108
6.3 Consideraciones económicas	113
6.4 Situación del quitosán en México	114

Índice de tablas

2.1 Especificaciones para quitosán comercial	33
2.2 Especificaciones generales para la quitina y el quitosán	34
2.3 Resumen de aplicaciones de la quitina y el quitosán	36
3.1 Producción de fibras de quitina y quitosán	53
3.2 Propiedades de quitina, quitosán y algunas fibras comerciales	60
3.3 Efecto del grado de acetilación sobre las propiedades quelantes de las fibras de quitosán	62

5.1 Propiedades físicas experimentales de las resinas Chitopearl CCS y DIAION WA30	92
5.2 Coeficientes experimentales de algunos ácidos	93
5.3 Recuperación de metales de agua de mar	96
6.1 Estimación global de los recursos de quitosán	105

Índice de figuras

2.1 Comparación entre las estructuras químicas de la quitina, la celulosa y el quitosán	16
2.2 Comparación de las estructuras alfa y beta de la unidad de quitina	18
2.3 Ruta metabólica de la síntesis de quitina	23
2.4 Diagrama de flujo del procesamiento de la quitina y el quitosán	29
3.1 Representación esquemática de la producción de fibras por hilado en húmedo	46
4.1 Secuencia de la preparación de las membranas de quitosán	68
5.1 Propuesta del entrecruzamiento de las formas monoméricas y oligoméricas del glutaraldehído	98

Apéndice

- A-1 University of Liège, Belgium
- A-2 Louisiana State University (Dpto. Bioquímica)
- A-3 Louisiana State University (Dpto. Alimentos)
- A-4 Pulp & Paper Research Institute of Canada
(PAPRICAN)
- A-5 University of North Carolina College of Textile
- A-6 British Textile Technology Group (BTTG)
- A-7 US Army Natick RD&E Center
- A-8 Ligo Chem, Inc.
- A-9 Water & Oil Technologies, Inc.
- A-10 American ChitoScience Society, Inc.
- A-11 European Chitin Society
- A-12 Material Science Resources on the internet
- A-13 Community of Science
- A-14 Canadian Patent Database
- A-15 IBM Patent Server
- A-16 Japanese Patent Office
- A-17 European Patent Office
- A-18 Patentes sobre fibras
- A-19 Patentes sobre membranas
- A-20 Patentes sobre procesos de separación

Objetivo general:

Realizar un estudio monográfico sobre aplicaciones del quitosán, así como del potencial económico que éste representa.

Objetivos particulares:

- Describir los aspectos generales de la quitina y el quitosán.
- Recopilar información actualizada sobre aplicaciones del quitosán, en especial aquellas que involucren fibras, membranas y procesos de separación.
- Mencionar la situación mundial del quitosán y la explotación en México, así como sus perspectivas desde un enfoque económico.

Introducción general

Cualquier molécula de cadena larga formada por subunidades moleculares repetidas es un polímero. Por otro lado los biopolímeros son simplemente polímeros producidos por el mundo natural.

Entre las clases de biopolímeros están los ácidos nucleicos DNA y RNA, con subunidades de nucleótidos; las proteínas, con subunidades de aminoácidos; y los polisacáridos, con subunidades de azúcares de varios tipos.

La celulosa, el almidón y la quitina son ejemplos de polisacáridos. Otros biopolímeros utilizados en la industria incluyen a la goma de xantato, la carregenina y el ácido algínico.

Los polisacáridos son extremadamente comunes en la naturaleza –la celulosa es un compuesto orgánico muy común en el planeta- pero los animales superiores pueden utilizar sólo algo de éstos como recurso alimenticio. La celulosa y la quitina no son digeribles debido a un pequeño cambio en la configuración molecular del polímero.

Como materiales de uso común los polisacáridos son invaluable para diversas aplicaciones. Pueden ser hilados para producir fibras, hinchados con agua para formar geles, procesados en membranas, aplicados como

revestimientos, y modificados para formar otros compuestos. Entre otras aplicaciones, pueden ser microencapsulados o proveer soportes sólidos para otras sustancias [2].

El segundo polisacárido más común en el mundo después de la celulosa es la quitina. La quitina es a los mariscos como la celulosa es a los árboles.

La palabra "quitina" proviene del griego "chiton" que significa túnica o cota de malla, lo cual describe el hecho de que la quitina se identificó por vez primera en el exoesqueleto de hongos. En 1811, Braconnot sometió a extracción sucesivamente con agua, alcohol y álcali diluido, ciertos hongos y obtuvo un residuo insoluble, al que llamó fungina [1], que fue considerada por mucho tiempo como una forma bastante pura de la celulosa, pues no se descubrió en ella la presencia de nitrógeno. En 1823, se aisló de los élitros de insectos una sustancia que después se comprobó era la misma aislada por Braconnot de los hongos y fue llamada "quitina". Tampoco se descubrió en ella la presencia de nitrógeno y de nuevo fue identificada como celulosa. En 1824 se repitió la extracción de élitros de coleópteros, y en dos análisis se halló un contenido de nitrógeno de 10% aproximadamente [1].

En 1876, la quitina de artrópodos fue sometida a hidrólisis con HCl y se obtuvo una sustancia cristalina (un aminoazúcar) y ácido acético como

producto de degradación. El azúcar fue llamado glucosamina y se sugirió que la quitina era un compuesto de este azúcar con ácido acético. Hoy está demostrado que la acetilglucosamina es la unidad estructural de la quitina, al igual que la glucosa es la unidad estructural de la celulosa.

La quitina difiere químicamente de la celulosa en que el grupo funcional amida de la quitina reemplaza al grupo funcional hidroxilo de la celulosa en el segundo carbono de cada subunidad de azúcar [ver figura 2.1].

El grupo amida de la quitina es muy reactivo, por lo que de la quitina se pueden obtener fácilmente derivados. El mayor de ellos es el quitosán, el cual es preparado removiendo la función acetil de la amida en una reacción llamada desacetilación. Actualmente el quitosán genera mayor interés que la quitina.

Una de las primeras aplicaciones que se conocen del quitosán fue como película que formaba parte del barniz utilizado sobre los famosos violines Stradivarius [3].

El desarrollo de las aplicaciones de la quitina y el quitosán ha progresado sorprendentemente. Durante las últimas décadas se han registrado cientos de patentes sobre la extracción, derivados y usos de estos biopolímeros.

La comercialización en los Estados Unidos ha sido relativamente baja, detrás de Japón y otros países asiáticos [5].

El énfasis sobre la tecnología amigable del ambiente ha estimulado el interés en los biopolímeros, los cuales son más versátiles y mucho más biodegradables que sus contrapartes sintéticas.

El interés principal de cualquier polímero, sea o no biológico, radica en la diversidad de aplicaciones y costos efectivos de producción. Brine [1] menciona que la quitina tiene interés y propiedades funcionales en estado polimérico, oligomérico y monomérico.

El quitosán ha disfrutado un reciente “boom” como auxiliar en la pérdida de peso y disminución del colesterol. Las investigaciones han desarrollado nuevos derivados para cosméticos que suplen a agentes más caros. La quitina y el quitosán también encuentran aplicaciones como hidrogeles, además de tener gran proyección biomédica como sistemas liberadores de fármacos y preparaciones antimicrobianas, entre otras [6].

El material crudo contenido en la quitina es amplio. Cada año se desperdician cantidades enormes de quitina como desecho de la industria procesadora de alimentos marinos. Los recursos adicionales de abasto incluyen ciertos microbios, hongos y muchos insectos [3].

Los obstáculos para el desarrollo de la quitina y el quitosán incluyen los requerimientos regulatorios y la resistencia de los fabricantes para cambiar sus procedimientos establecidos. La barrera más grande para generalizar su uso es probablemente la económica: El costo actual de la quitina es muy alto para sustituir cualquier otro polímero que tenga características similares.

La quitina es relativamente cara para coleccionar, extraer y purificar, las cascarras de los mariscos están compuestas de un material duro, muy resistente al ataque químico; para extraer quitina se debe aplicar un procedimiento vigoroso de extracción, por lo que los nuevos métodos para extraer quitina enzimáticamente son muy prometedores [4].

Por otra parte, muchas aplicaciones de la quitina y el quitosán no requieren contar con maquinaria o tecnología especializada. En particular, el quitosán se agrega para recubrir algunos productos para mejorar sus cualidades o para preservarlos del ataque de ciertas bacterias, debido a sus propiedades bactericidas. Algunas otras aplicaciones requieren elevados desarrollos tecnológicos, por ejemplo, la utilización del polímero en la industria fotográfica para recubrir la película.

En resumen, dentro de las características que hacen a la quitina y al quitosán productos con usos industriales prácticamente ilimitados se encuentran los siguientes: 1) se obtienen de fuentes naturales renovables, 2) son biodegradables y no contaminan el medio ambiente, 3) son biocompatibles con tejidos animales y vegetales, 4) presentan baja toxicidad y no producen alergias y 5) pueden ser utilizados como geles, fibras, películas y gránulos.

Este trabajo comienza con un capítulo dedicado a los aspectos generales sobre la quitina y el quitosán, dentro de los cuales se abarcan sus propiedades físicas y químicas, la biosíntesis de la quitina, el procesamiento para obtener quitina y quitosán y por último se mencionan de manera general algunas aplicaciones que de estos biopolímeros se tienen. En los siguientes tres capítulos se hace referencia a la aplicación de la quitina/quitosán en fibras, membranas y procesos de separación respectivamente, considerando estos temas como de una posible aplicación inmediata en la industria mexicana que se encarga del tratamiento de aguas, de la fabricación de telas y demás textiles, por mencionar sólo algunas. Cabe señalar que aunque las membranas forman parte de los procesos de separación se ha decidido realizar un capítulo aparte ya que hay obras completas sobre tecnología de membranas y no

siempre se menciona a éstas como parte de los procesos de separación. En el último capítulo se trata de analizar la situación económica que guarda el uso de la quitina y el quitosán a escala mundial, abordando temas como la regulación, las barreras comerciales que impiden el uso generalizado de estos polímeros, entre otros.

México, aún contando con un potencial enorme en recursos proveedores de quitina a través de la cascara de camarón y de la langostilla (*Pleuroncodes planipes*) presente en Baja California, no ha logrado explotarlos.

Con el presente trabajo pretendemos estimular el interés por la investigación y posible explotación de la quitina y el quitosán, y así comenzar en México el aprovechamiento integral de recursos y la generación de nuevos productos, que provocara que en México comencemos a abrir los ojos hacia recursos, que como la quitina, aún tenemos olvidados.

Referencias

1. Brine, C.P., Sandford, P., & Zikakis, J. eds. 1992. *Advances in chitin and chitosan*. Elsevier Science Publishers, Ltd., London & New York. ISBN 1-85166-899-3.
2. Hassan, E.E., Parish, R.C., & Gallo, J.M. 1992. Optimized formulation of magnetic chitosan microspheres containing the anticancer agent, oxantrazole. *Pharm. Res.* 9, 390-397.
3. Muzzarelli, R., Jeuniaux, C., & Gooday, G. eds, 1986. *Chitin in nature and technology*. Plenum Press, New York. ISBN 0-306-42211-5.
4. Okmi, P. 1993. US Patent 5232842
5. Pariser, E.R., & Lombardi, D. 1989. *Chitin sourcebook: A guide to the research literature*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. ISBN 0-471-62423-3.
6. Remuñan, C., & Bodmeier, R. 1997. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. *Journal of Controlled Release*, 44, 215-225.
7. Salmon, S., & Hudson, S. 1997. Crystal morphology, biosynthesis, and physical assembly of cellulose, chitin and chitosan. *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37(2), 199-276.

Quitina y Quitosán. Aspectos generales

2.0 Introducción

La quitina, poli-(1→4)-2-acetamido-2-desoxi-β-D-glucosa, es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa [24].

El quitosán, poli-(1→4)-2-amino-2-desoxi-β-D-glucosa, es el producto de la desacetilación de la quitina [ver figura 2.1 para estructura química].

Braconnot fue el primero en describir a la quitina en 1811[4], él era profesor de historia natural y director del jardín botánico de la academia de ciencias en Nancy, Francia. Una gran cantidad de investigaciones fundamentales sobre la quitina se realizaron en el siguiente siglo (el quitosán fue descubierto por Rouget en 1859), pero mucha de la información disponible hasta hoy se ha obtenido a partir de 1950. El libro de Richards en 1951 aportó información sobre el intergumen de los artrópodos y permitió la investigación zoológica de la quitina. La revisión de Tracey en 1957 sobre una crónica de la quitina dio inicio a serios intentos para analizar cuantitativamente dicho polímero. En 1972, Pariser y Bock publicaron una serie de obras selectas sobre la quitina y sus derivados.

Muzzarelli [20] publicó el primer libro interdisciplinario referente a la quitina, el quitosán, sus propiedades quelantes y las de otros biopolímeros.

La quitina es el compuesto más abundante en el armazón de los invertebrados. Se ha estimado que algunos organismos pueden sintetizar 10^9 toneladas de quitina anualmente [25]. La principal fuente de obtención a escala industrial es a partir de los caparazones de crustáceos: langosta, camarón, cangrejos de mar y langostilla mexicana (*Pleuroncodes planipes*) [18], donde se encuentra dispersa en forma de microfibrillas dentro de una matriz esquelética de proteínas y carbonato de calcio, por lo que al ser aislada, adquiere una estructura reticular muy porosa [2]. Es un polímero insoluble en agua, a partir del cual se han elaborado una gran cantidad de derivados solubles que producen soluciones de alta viscosidad, con características que han incrementado la demanda comercial de la quitina. De estos derivados, el más estudiado y por mucho es el quitosán, un polielectrolito catiónico capaz de formar diferentes sales solubles en agua, cuyas propiedades dependen principalmente, del grado de desacetilación de la quitina [4].

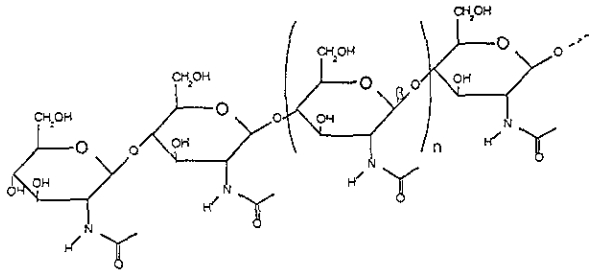
2.1 Propiedades de la quitina y el quitosán

La quitina difiere químicamente de la celulosa debido a que un grupo funcional amida en la quitina reemplaza la función hidroxilo de la celulosa en el segundo carbono de cada subunidad [Figura 2.1].

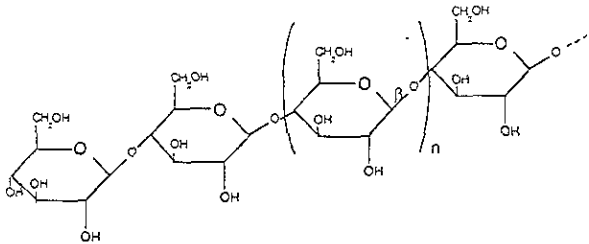
El grupo amida es muy reactivo por lo que a partir de la quitina se pueden obtener fácilmente gran cantidad de derivados [16].

Dependiendo del grado de desacetilación, la quitina contiene de 5 a 8 % en peso de nitrógeno, el cual se encuentra en el quitosán en forma de amina primaria alifática, por consiguiente el quitosán sufre las reacciones típicas de las aminas, de las cuales la N-acilación y la reacción de Schiff son las más importantes y las cuales serán descritas más adelante. Los derivados del quitosán se obtienen fácilmente bajo condiciones suaves y pueden ser considerados como derivados de la glucosa. Sin embargo, es sumamente difícil incorporar un átomo de nitrógeno dentro de la celulosa por lo que esta vía de obtención de quitosán no ha sido explorada [24].

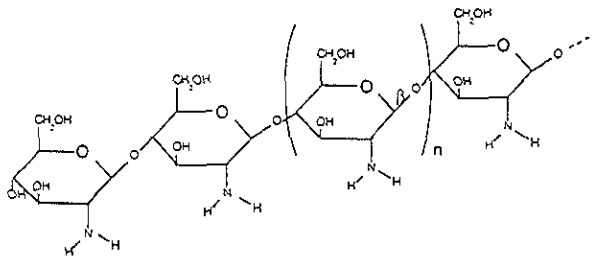
En los últimos años se han hecho muchos intentos para modificar las propiedades de la quitina y el quitosán utilizando reacciones que involucren a los grupos $-OH$ y $-NH_2$ [1].



a) Quitina



b) Celulosa



c) Quitosán

Figura 2.1 Comparación entre las estructuras químicas de la quitina, la celulosa y el quitosán

Del exoesqueleto de los crustáceos se obtiene quitina cuya estructura cristalina es de la forma alfa, la cual provee mayor resistencia y fuerza debido a que ésta debe soportar un esqueleto externo. En hongos, la quitina esta presente como soporte estructural, aunque también interviene en el ciclo metabólico de estos organismos. Este tipo de quitina es de la forma beta.

La diferencia en el sentido de la cadena polimérica está asociada a los puentes de hidrógeno como se muestra en la figura 2.2. La forma alfa es antiparalela, lo cual provee una mayor cantidad de puentes de hidrógeno y por lo tanto una mayor conexión, lo que genera un polímero de mayor resistencia.

La forma beta es paralela, solo que sus fuerzas son más repulsivas y por lo tanto se produce un material estructuralmente débil [23]. La forma beta es fácil de obtener dentro y fuera de un proceso metabólico; sin embargo, aunque las dos formas de la quitina son materiales diferentes ambas estructuras pueden interconvertirse mediante un tratamiento ácido [35].

2. Quitina y Quitosán

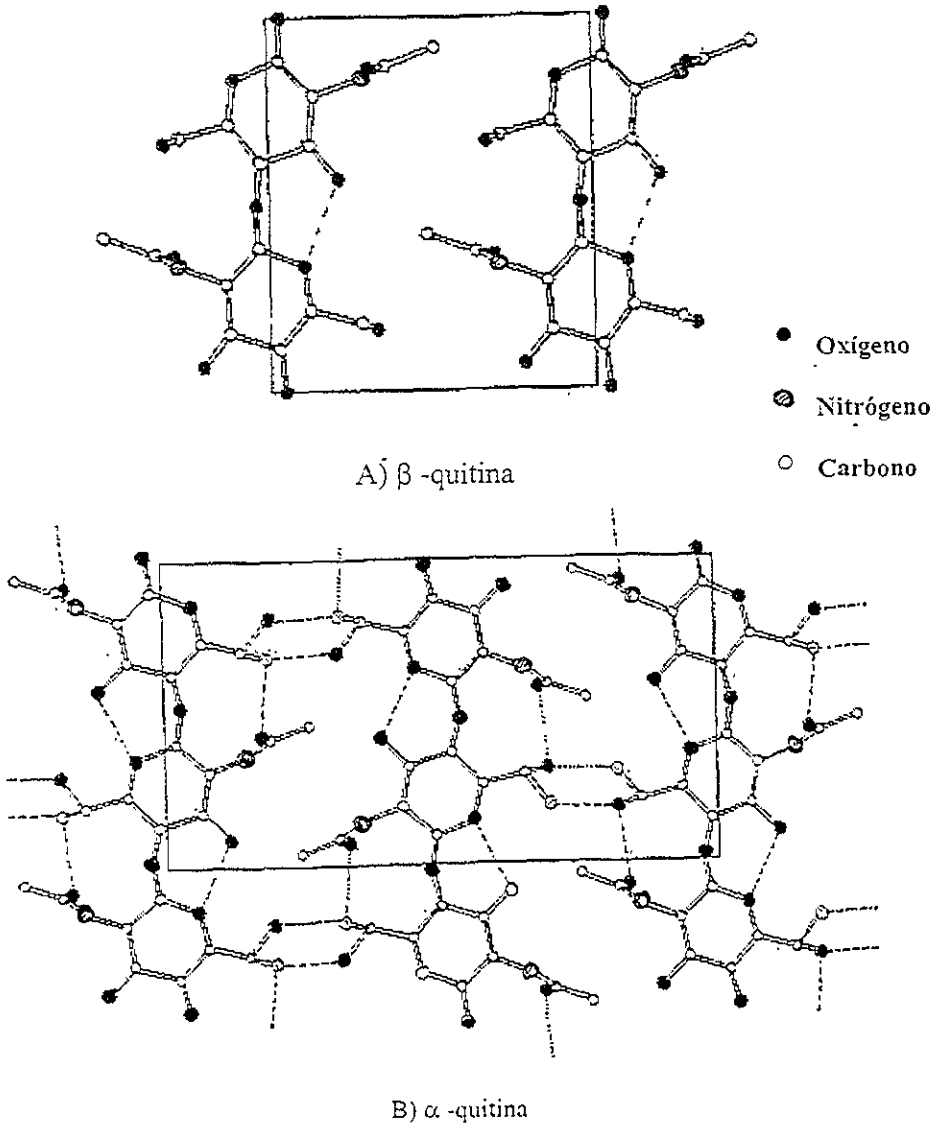


Figura 2.2 Comparación de las estructuras α y β de la quitina

Las diversas propiedades de la quitina incluyen: solubilidad en diversos medios, viscosidad de las soluciones obtenidas, conducta de polielectrolito, formación de polioxisales, habilidad para formar película y quelante de iones metálicos, características ópticas y estructurales. Aunque el enlace $\beta(1\rightarrow4)$ anhidroglucosídico de la quitina está presente también en la celulosa, no comparten las mismas características químicas con la quitina y el quitosán. La acetilación de los grupos amino permite la formación de puentes de hidrógeno, los cuales impiden el desdoblamiento e hinchamiento de las cadenas poliméricas de quitosán y en consecuencia la disolución del polímero en medio acuoso [21].

2.1.1 Reacciones químicas del quitosán

N-acilación: la acilación de los grupos amino del quitosán se puede realizar utilizando algún acil anhídrido como reactante. Durante el proceso de acilación de una solución de quitosán, éste pierde lentamente su solubilidad y se forma un gel; este proceso de gelación fue analizado por un gran número de investigadores quienes han estudiado diversos parámetros tales como el tamaño del grupo acilo, la temperatura de reacción, la concentración de reactante y el medio de disolución. Hirano y Yamaguchi [9] encontraron que los geles se pueden formar

únicamente cuando la fracción molar del anhídrido excede 2.5 veces a la amina libre y que la reacción avanza rápidamente en una mezcla agua-metanol. Moore y Roberts [19] en un estudio posterior mostraron que el tiempo de gelación decrece cuando se aumenta la temperatura al igual que la concentración de anhídrido, en disolventes como metanol, etanol y formamida.

La acetilación del quitosán conduce a la regeneración de la quitina. Se ha encontrado que la acetilación es más rápida que la acilación donde se utilizan acil anhídridos de cadena larga [1]. Moore y Roberts [19] encontraron que en un medio homogéneo se puede conseguir más del 73% de la acetilación en menos de un minuto a una temperatura de reacción elevada. East y Qin [7] estudiaron la acetilación del quitosán en forma de fibras y encontraron que las fibras de quitosán se pueden acetilar fácilmente utilizando anhídrido acético y metanol como disolvente. Se encontró además que las fibras de quitosán regeneradas tenían propiedades similares a las fibras de quitina naturales.

Reacción de Schiff: Es conocido que las bases de Schiff se pueden formar por la reacción entre aminas y aldehídos o cetonas. Hirano et al [10] reportaron que el quitosán reacciona rápidamente con aldehidos en soluciones ácidas. Utilizando 5% de quitosán disuelto en ácido acético al

10%, se formaron geles cuando la mezcla de quitosán y algunos aldehídos fue almacenada toda la noche.

En otro estudio, Muzzarelli y Rocchetti [24] modificaron el quitosán con aldehídos y cetonas, de los cuales obtuvieron una serie de polímeros con grupos carboxilos, aminas primarias y secundarias, y grupos hidroxilo.

Los productos mostraron excelentes propiedades quelantes.

Sales de quitosán: Como el quitosán contiene aminas básicas libres, éstas pueden formar sales con una gran variedad de ácidos orgánicos e inorgánicos. Muchas de estas sales son solubles en agua. Las sales de quitosán en solución se pueden secar y moler para formar polvos los cuales pueden ser altamente purificados para utilizarlos como materia prima en diversas aplicaciones [2].

2.2 Biosíntesis de la quitina

Para la síntesis de la quitina es necesaria la condensación sucesiva de residuos de N-acetil-D-glucosamilo al extremo no reductor de un fragmento iniciador de poliglucosa.

La quitina sintetasa, presente en las células de invertebrados, hongos, muchas de las algas y algunas levaduras, juega un papel importante en la biosíntesis de la pared celular de estos organismos. Esta enzima está

localizada en la membrana plasmática de las células, donde es accesible al sustrato; dicha enzima atraviesa la membrana como lo hace una proteína integral, lo que produce el crecimiento de las cadenas de quitina.

La quitina sintetasa no es el único regulador en la síntesis de la quitina; por ejemplo, hay un punto de control en el primer paso en la formación de la glucosamina a partir de la fructosa 6-fosfato por transaminación. En la figura 2.3 se esquematiza la ruta metabólica para la síntesis de la quitina.

Los quitosomas, microvesículas intracelulares, sirven como transporte de los zimógenos de la quitina sintetasa para la síntesis de la superficie celular, donde el ensamble de las microfibrillas de quitina tiene lugar. Cuando son activados con enzimas proteolíticas e incubados en presencia del sustrato, los quitosomas pueden formar microfibras de quitina completas por ensamble simultáneo de cadenas antiparalelas [23].

En células de hongos, la quitina sintetasa se encuentra como zimógeno en los quitosomas y como enzima activa en la membrana plasmática; los factores activantes son la tripsina o algunas proteasas específicas.

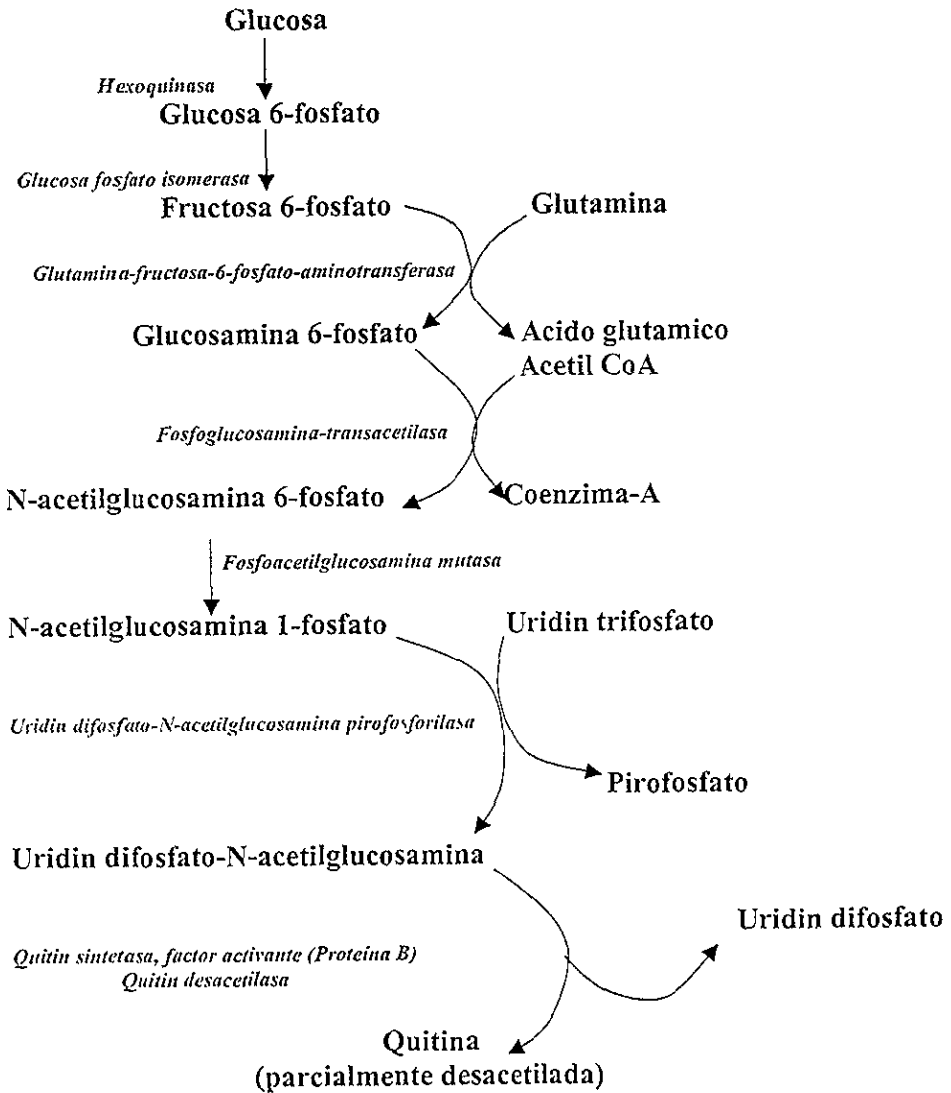


Figura 2.3 Ruta metabólica de la síntesis de la quitina

Para renovar sus exoesqueletos los artrópodos e insectos poseen sistemas enzimáticos que les permiten reciclar la quitina en sus intergumenes viejos y construyen nuevos. Este proceso ocurre rápidamente debido a que el animal es vulnerable durante el peleche. La proteína cuticular se encuentra en todas las capas: endocutícula, exocutícula y epicutícula. Esta proteína cuticular es heterogénea, la parte más grande se enlaza covalentemente a la quitina, formando un complejo de glicoproteína. La quitina puede contar con más de la mitad del peso seco de la cutícula y se encuentra en la endocutícula y la exocutícula.

2.3 Biodegradabilidad de la quitina y el quitosán

La biodegradabilidad de la quitina es importante desde el punto de vista tecnológico, especialmente en su aplicación como controlador en la liberación de fármacos, pesticidas y otras formulaciones. La biodeterioración realizada por la bacteria *Quitinoclastica* en tierra y en los océanos es muy lenta, y los compuestos de quitina resisten la biodeterioración bajo condiciones normales. Sin embargo, la quitina puede ser degradada por quitinasas asociadas con quitobiasas, β -N-acetilhexosaminidasas y lisosomas. En general, en la degradación enzimática, los poli—y oligosacáridos son claves para formar

N,N-diacetilquitobiasa seguida por la degradación de los oligómeros a N-acetilglucosamina [3].

Las quitinasas están ampliamente distribuidas en la naturaleza y se han encontrado en bacterias, hongos, plantas y en el sistema digestivo de numerosos animales. La bacteria *Serratia marcescens* y la *Enterobacter liquefaciens* son diez veces más activas que las bacterias *Aspergillus fumigatus* y la *Streptomyces*.

La enzima *S. marcescens* quitinasa puede ser purificada por adsorción de la quitina. La quitinasa purificada es recuperada, la cual es estable y más activa a pH 4-7. Otra característica de la *S. marcescens* quitinasa es su habilidad para mantener una alta porción de la reacción hasta que gran parte del sustrato se ha extinguido. En contraste, la quitinasa de *Streptomyces* y del germen de trigo muestran un rápido descenso en la porción de la reacción en función del tiempo de incubación [32].

Las quitinasas se inactivan con respecto a quitosanes altamente desacetilados pero activadas con respecto a otros derivados de la quitina, para hacer ensayos con las quitinasas se han utilizado la glicoquitina (6-o-hidroxietilquitina), 6-o-hidroxipropilquitina. La quitinasa del caracol se inactiva hacia quitosán y sus N-acil derivados [38].

Aunque muchas quitinasas son enzimas básicas de bajo peso molecular, las quitobiasas tales como las de *Sclerotinia fructifera* y *Aspergillus oryzae* tiene un peso molecular alrededor de 1.4×10^5 dalton.

La estructura de los lisosomas o endo- β -N-acetilglucosaminidasas fue elucidada mediante oligómeros de quitina [23]. Estas enzimas degradan la pared celular de las bacterias del tipo del ácido N-acetilglucosaminil-N-acetilmurámico, puesto que las endo- β -N-acetilglucosaminidasas generan sacáridos con N-acetilglucosamina al final de la reducción. Debido a que el quitosán juega un papel fisiológico importante en las interacciones hongo-huesped, los hongos contienen cantidades variables de quitosán producidos por la quitina desacetilasa [39]. El agente causante de anthracnose en frijol, *Colletotrichum lindemuthianum*, produce quitina desacetilasa diferente para la correspondiente enzima en *Mucor rouxii*, la cual se conoce por sus altas porciones de quitosán; el pH óptimo para la enzima es 8.5 en lugar de 5.5 que es el habitual. En *C. lindemuthianum* gran parte de la quitina desacetilasa es excretada en el medio de cultivo y la enzima no es inhibida por acetato, producto éste de la desacetilación [22]. A escala industrial, la quitina y el quitosán son hidrolizados por ácidos inorgánicos para formar glucosamina.

2.4 Obtención de la quitina y el quitosán

La quitina se obtiene fácilmente del caparazón de la langosta, el camarón y de la langostilla mexicana [18] así como de la micelia de los hongos. En el primer caso, la producción de la quitina está asociada con la industria de los alimentos. En el segundo caso, la producción de los complejos quitosán-glucosa están asociados con los procesos de fermentación, tales como aquellos para la producción de ácido cítrico por *Aspergillus niger*. El procesamiento de los residuos de hongos por *Aspergillus niger*, *Mucor rouxii* y *Streptomyces* consiste en un tratamiento alcalino que produce complejos quitosán-glucosa [26]. El álcali remueve la proteína y la quitina desacetilada simultáneamente, dependiendo de la concentración de álcali, algo de álcali soluble en glucosa se puede remover también.

El procesamiento del caparazón de crustáceos involucra la remoción de proteínas y la disolución de CaCO_3 que están presentes en el caparazón del cangrejo en altas concentraciones. La quitina resultante es desacetilada en NaOH al 40% a 120°C en un lapso de tiempo de 1 a 3 horas. Este tratamiento produce 70% de quitosán desacetilado. La desacetilación completa se puede obtener por repeticiones de este paso [29].

El proceso para la extracción de la quitina a partir de residuos de mariscos fue desarrollado hace varias décadas y algunas versiones de este proceso se utilizan todavía como se ilustra en la figura 2.4.

La cáscara molida se agita sobre un tamiz para remover las partículas finas, posteriormente se hace un tratamiento con ácido para remover CaCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, después de mezclar por varias horas, el material se enjuaga para remover el ácido y entonces se transfiere a un recipiente, se calienta durante pocas horas con NaOH u otro álcali para despegar la proteína de la quitina. Después se enjuaga y se seca, de esta manera se obtiene la quitina en forma de polvo blanco [37].

El quitosán es preparado por tratamiento de la quitina con una base fuerte para remover el grupo acetilo, dejando una amina libre. Esta desacetilación comúnmente no es completa en preparaciones comerciales, por lo regular el quitosán es desacetilado alrededor del 80%. Ni la quitina ni el quitosán son solubles en agua a pH neutro -la quitina también es completamente insoluble en muchos otros disolventes- pero el quitosán se disuelve en soluciones ácidas.

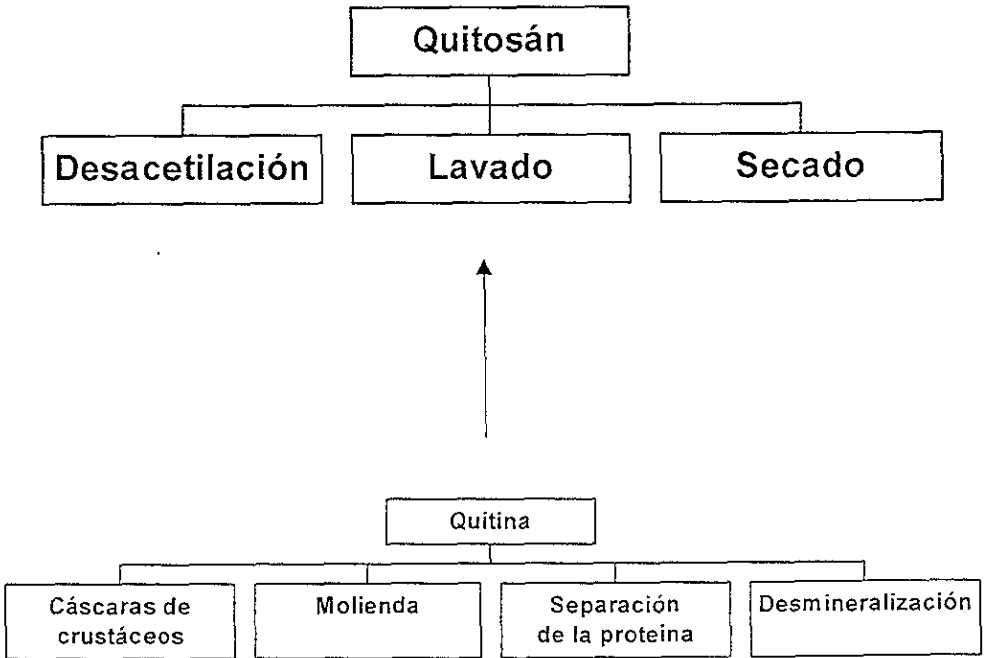


Figura 2.4 Diagrama de flujo para la obtención de la quitina y el quitosán [29]

En general, el bajo porcentaje de grupos acetilo desechados, hace más soluble al quitosán en ácidos débiles. Por ejemplo, en ingeniería bioquímica, se fabrica un quitosán altamente desacetilado que se disuelve en una solución de ácido acético al 1%.

Existen otras vías para obtener quitina y quitosán, en el grupo de investigación sobre quitina/quitosán de la universidad de Liège en Bélgica, estudian y analizan la posibilidad de procesos alternativos y/o recursos de quitina: fermentación de capas específicas de hongos, desacetilación enzimática para producir quitosán, etc. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos ha sido aplicado más allá de la escala en laboratorio [Apéndice A-1].

Comparados con el proceso tradicional, los procedimientos alternativos tiene diversas ventajas. Por ejemplo, el uso de recursos tales como hongos y levaduras puede proveer un producto no alergénico. Este tipo de quitosán ofrece un gran potencial para aplicaciones médicas, en cosméticos y alimentos y sería muy interesante para personas alérgicas a los mariscos [26].

Los residuos de la fermentación (residuos micelares) representan un recurso atractivo de quitina. Esta quitina no requiere el paso de desmineralización, está disponible durante todo el año, es consistente y

estable en calidad y composición; lo cual no sucede con la quitina de mariscos, en la cual la calidad depende de la especie, la temporada, el tamaño, la edad, etc.

Los procesos biocatalíticos presentan ventajas adicionales, pues evitan las condiciones químicas agresivas (altas concentraciones de álcali y altas temperaturas) que se emplean generalmente para la desacetilación de la quitina de mariscos principalmente por degradación parcial del producto final y generando grandes cantidades de residuos dañinos. Un aspecto interesante de los procesos enzimáticos se encuentra en sus posibilidades de controlar el grado de desacetilación y obtener productos ajustados con características bien definidas.

Sin embargo, los procedimientos alternativos plantean algunas dificultades. Por ejemplo, un criterio para la viabilidad económica del proceso de bioconversión enzimática es el costo de la enzima desacetilante. La condición para una enzima barata está ligada a la eficiencia y funcionamiento del proceso de la producción de la enzima.

Otro problema proviene de la pobre accesibilidad de la quitina cruda para la enzima desacetilasa. Por esta razón se requieren tratamientos previos al sustrato natural para llevar a cabo la bioconversión enzimática adecuada.

2.5 Especificaciones para la quitina y el quitosán

Primex Ingredients ® ha desarrollado quitosán comercial grado cosmético y grado alimenticio, en la tabla 2.1 se muestran las especificaciones para quitosán grado cosmético 3 y quitosán grado alimenticio 95.

Las especificaciones generales de la quitina y el quitosán están enlistadas en la tabla 2.2. La desacetilación se determina por resonancia magnética nuclear RMN, cromatografía de gases y espectrometría de infrarrojo [23]. El peso molecular promedio en peso del quitosán es determinado por dispersión de luz. El índice de refracción se incrementa en NaCl 0.2 M ($0.170 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para $\lambda = 546 \text{ nm}$) el cual no depende del contenido de iones de la solución. La viscosimetría es otro método simple y rápido para determinar el peso molecular [8]. Se han determinado las constantes a y K en la ecuación de Mark-Houwink en ácido acético 0.1 M y NaCl 0.2 M por lo que la viscosidad intrínseca se expresa como:

$$[\eta] = K \bar{M}_w^a = 1.81 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.93}$$

Donde \bar{M}_w es el peso molecular promedio en peso obtenido de la técnica VD-SEC (Viscosimeter Detector-Size Exclusion Chromatography), a y K son las constantes de Mark-Houwink.

La hidrólisis alcalina suave produce ácido aspártico, serina y glicina, en el curso de la desacetilación a quitosán estos aminoácidos son solubilizados y el quitosán generalmente esta libre de aminoácidos [30].

Si el quitosán es utilizado en aplicaciones médicas, el contenido en metales debe ser tan bajo como sea posible, muchas de las trazas de metales presentes no provienen de las cáscaras pero sí de contaminantes y del agua [23]. Una solución de fenantrolina caliente remueve metales quelantes.

Tabla 2.1 Especificaciones para quitosán comercial (Primex®)

Parámetros Químicos	Grado Cosmético 3	Grado Alimenticio 95
Materia seca	más del 90 %	más del 90 %
Cenizas	menos del 1 %	menos del 1 %
Grado de desacetilación	80 %	más del 95 %
Solubilidad	más del 95 % ^a	más del 98 % ^a
Turbidez	menos de 30 NTUs	menos de 50 NTUs
Viscosidad	entre 200 y 600 ^b mPa.S(cPs)	menos de 500 ^b mPa.S(cPs)

^a En ácido acético al 1%

^b Solución en 1% de ácido acético medido en un viscosímetro Brookfield LVT a 25° C con una agitación de 30 rpm

Tabla 2.2 Especificaciones generales para quitina y quitosán^a

Especificación	Quitina	Quitosán
Peso molecular, dalton	>10 ^b (1-5)x 10 ^{5c}	(1-5)x 10 ^{5c}
Humedad, %	2-10	2-10
Nitrógeno, %	6-7	7-8.4
Desacetilación, %	10	60
Cenizas a 900°C, %	<1.0	<1.0
Viscosidad de la solución 1% en ácido acético		200-300
Constante de disociación K _a	6.0-7.0	6.0-7.0
Difracción de rayos-x	8°58'-10°26' 19°58'-20°00'	8°58'-10°26' 19°58'- 20°00'
Metales de transición ^d , µg/g	< 5.0	< 5.0 ^e

^a [23]^b quitina nativa^c producto comercial^d excluyendo Fe el cual está presente pero no detrimenta en aplicaciones^e El quitosán de jaiba contiene básicamente (µg/g): V 0.12, Cr 0.04, Mn 0.09, Ni 1.3, Cu 1.03, Ag 0.02, Cd 0.22, Hg 0.025, Pb 0.15

2.6 Aplicaciones

El atractivo principal de cualquier polímero, sea o no biológico se encuentra en la diversidad de aplicaciones y costos efectivos de producción. Brine [4] mencionó que la quitina tiene buenas propiedades en estado polimérico, oligomérico y monomérico. Es de gran interés biomédico y nutricional, y como biomaterial tiene aplicaciones que son científica y comercialmente muy atractivas.

A manera de ejemplo de la gran cantidad de posibles usos y aplicaciones que poseen la quitina y el quitosán, en la tabla 2.3 se muestra un resumen.

Tabla 2.2 Resumen de aplicaciones de la quitina y el quitosán

Aplicación	Ejemplo
Tratamiento de aguas	Remoción de metales, Floculante/coagulante Filtración, Desalinización
Pulpa y Papel	Tratamiento de superficie, Papel fotográfico Papel carbón para copias, Aditivo procesador
Textiles	Tratamiento de acabado, Fijador de colorantes Filamentos para tejidos
Medicina	Vasos sanguíneos artificiales, Antiinflamatorios Control del colesterol, Inhibidor de tumores, Propiedades antivirales, Inhibición de la placa dental, Vendas, Piel artificial, Lentes de Contacto, Liberación de fármacos, Implantes de huesos
Cosméticos	Maquillaje, Esmalte para uñas, Humectantes, Fijador, Shampoo, Lociones, Crema para manos, Pasta dental
Biotecnología	Inmovilización de enzimas, Recuperación de células, Inmovilización de células
Agricultura	Revestimiento de semillas y de hojas Fertilizantes hidropónicos Liberación controlada de agroquímicos
Alimentos	Remoción de la turbidez de líquidos Preservativo, Estabilizador del color Productos para perder peso Empaques biodegradables
Producción Química	Glucosamina y Sulfato de glucosamina Oligosacaridos, Quitosán, derivados
Productos de Separación	Separación quirál de fármacos, Bioseparación, Pervaporación

Referencias

1. Agboh, O.C., & Qin, Y. 1997. Chitin and chitosan fibers. *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 8. 355-365.
2. Austin, P.R. & Sennett, S. 1986. *Chitin in Nature and Technology*, eds: Muzzarelli, R.A., Jeuniaux, C. and Gooday, G.M., Plenum Press, New York.
3. Berkeley, R.C., Gooday, G.W., & Ellwood, D.C. 1979. *Microbial Polysaccharides and Polysaccharases*, Academic Press, London.
4. Brine, C., Sandford, P., & Zikakis, eds. 1992. *Advances in Chitin and Chitosan*. Elsevier Science Publishers, Ltd., London & New York. ISBN 1-85166-899-3.
5. Burnett, J. H., & Trinci, A.P. 1979. *Fungal Walls and Hyphal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
6. Chang, K.L., & Tsai, G. 1997. Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Lolencera melantho*) shell waste. *J. Agric. and Food Chem.* 45(5), 1900.
7. East, C.G., & Qin, Y. 1993. Wet spinning of chitosan and the acetylation of chitosan fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1773.
8. Ezrin, M. 1973. *Polymer molecular weight methods*. *Advances in chemistry series*. American Chemical Society. Washington D.C.
9. Hirano, S., & Yamaguchi, R. 1976. *Biopolymers*, 15, 1685.
10. Hirano, S., Yamaguchi, R., Matsuda, N., Miura O., & Kondo, Y. 1977. N-acetylchitosan gel: a polyhydrate of chitin. *Agric. Biol. Chem.*, 41, 1547.

11. Huber, R., et al. 1995. *Thermococcus chitonophagus* sp. nov., a novel chitin-degrading, hyperthermophilic archaeum from a deep-sea hydrothermal vent environment. *Archives of Microbiology*, 164(4), 255.
12. Kapat, A., et al. 1996. Parameters optimization of chitin hydrolysis by *Trichoderma harzianum* chitinase under assay conditions. *Bioprocess Engineering*, 14(5), 275
13. Kapat, A., et al. 1996. Optimization of carbon and nitrogen sources in the medium and environmental factors for enhanced production of chitinase by *Trichoderma harzianum*. *Bioprocess Engineering*, 15(1), 13.
14. Kawano, K. 1986. Report No. 53, Government Industrial Research Institute, Osaka, Japan.
15. Kobayashi, S. et al. 1996. Synthesis of artificial chitin: irreversible catalytic behavior of a glycosyl hydrolase through a transition state analogue substrate. *JACS*, 118(51), 13113.
16. Kim, C., Kim, S., & Choi, K. 1997. Synthesis and antibacterial activity of water-soluble chitin derivatives. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 8, 319-325.
17. Latsko, F., & Hampel, W. 1995. Enzyme formation by a yeast cell wall lytic *Arthrobacter* species: chitinolytic activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44(1/2), 185.
18. Monroy, L. 1981. Obtención de quitosán a partir de la quitina extraída del *Pleuroncodes planipes*. Tesis de licenciatura. QFB. Fac. Química UNAM.
19. Moore, G.K., & Roberts, G.A. 1980. Determination of degree of N-acetylation of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2, 73.
20. Muzzarelli, R.A. 1973. *Natural Chelation Polymers*. Pergamon Press, Oxford.

21. Muzzarelli, R.A., & Pariser, E.R., eds., 1978. Proceedings of the 1st International Conference on Chitin/Chitosan, MIT-SG, Cambridge, Mass.
22. Muzzarelli, R.A., Tanfani, F., Scarpini, G., & Laterza, G. 1980. J. Biochem. Biophys. Methods 2, 299.
23. Muzzarelli, R. 1985. Chitin in Polymer Science and Engineering. Vol. 3, 430-441.
24. Muzzarelli, R.A., & Rocchetti, R. 1986. Special Publ. R. Soc. Chem., 61, 44.
25. Neville, A.C. 1975. Biology of the Arthropod Cuticle, Springer Verlag, Berlin.
26. Okmi, P. 1993. US Patent 5232842
27. Pariser, E.R., & Boch, S. 1972. Chitin and Chitosan Derivatives. MIT Rep. MIT-SG-73-2
28. Pedreza-Reyes, M., & Gutiérrez-Corona, F. 1997. The bifunctional enzyme chitosanase-cellulase produced by the gram-negative microorganism *Mycobacter* sp. AI-1 is highly similar to *Bacillus subtilis* endoglucanases. Archives of Microbiology, 168(4),321.
29. Quintin, P., & Lee, E. 1975. US Patent 3862122
30. Quintin, P. 1980. US Patent 4199496
31. Richards, A.G. 1951. The intergument of arthropods. Univ. Minnesota Press, Minneapolis.
32. Roberts, R.L., & Cabib, E. 1982. Anal. Biochem. 127. 402.
33. Roberts, G.A. 1992. Chitin Chemistry, Macmillan, London.
34. Sabnis, S., & Block, L.H. 1997. Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of n-deacetylation of chitosan. Polymer Bulletin, 39(1), 67.

35. Saito, Y., et al. 1997. Structural aspects of the swelling of chitin in HCl and its conversion into chitin, *Macromolecules*, 30(13), 3867.
36. Sato, H., et al. 1998. Determination of degree of acetylation of chitin/chitosan by pyrolysis-gas chromatography in the presence of oxalic acid. *Analytical Chemistry*, 70(1), 7.
37. Sixto, A. 1997. Estudio de las variables que intervienen en la extracción de la quitina y quitosán a partir del exoesqueleto de camarón. Tesis de licenciatura. Ingeniero en Alimentos. FES-C UNAM.
38. Yamada, H., & Imoto, T. 1981. *Carbohydr. Res.* 92, 160.
39. Vadake, S., & Rouge, B. 1998. US Patent 5739015

Aplicación de la quitina y el quitosán en fibras

3.0 Introducción

Las fibras de quitina y quitosán se conocen desde hace mucho tiempo. En las primeras etapas del desarrollo de las fibras, la quitina fue reconocida por su potencial como materia prima para la elaboración de sedas artificiales [2]. En los años 1920's y 1930's se hicieron muchos intentos para producir fibras de quitina partiendo de un gran número de sistemas disolventes [3]. Estas exploraciones fueron, sin embargo, interrumpidas por el descubrimiento del nylon a finales de los años 1930's, el cual dio inicio a una nueva era en la exploración de fibras sintéticas. Muchos investigadores desviaron su atención a los nuevos descubrimientos de fibras de nylon, poliéster, acrílicos, polipropileno, y muchas fibras funcionales por sus aplicaciones especializadas tales como fibras solubles en agua, fibras a prueba de flamas, fibras de alta tenacidad, fibras cerámicas, etc. [2]

Después de la década de los 70's, a lo largo de las investigaciones de los recursos naturales renovables, surge el interés científico y comercial por la quitina y el quitosán. Parte de este interés surge de la necesidad

de procesar la vasta cantidad de residuos producidos por la industria de los alimentos marinos que procesan camarón, jaiba y krills¹. Aunado a esto, se identificaron propiedades únicas en la quitina y el quitosán tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad, nula toxicidad, y en el caso del quitosán, la habilidad para quelar metales pesados [23]. Sus propiedades fungicidas y bactericidas hacen de éste un material potencial para la fabricación de suturas y vendas [18]. Todo esto ha contribuido a la extensa investigación sobre la quitina y el quitosán en los últimos años.

Tan solo los consumidores en los Estados Unidos gastan 250 billones de dólares al año en textiles de muchos tipos, pero los fabricantes de telas y papel están poco propensos a tratar al quitosán en cualquier escala como reemplazo de las fibras actuales.

Uno de los más grandes centros dedicados a la ciencia del papel en los Estados Unidos, el Instituto de Ciencia y Tecnología del Papel en Atlanta, no hace investigaciones sobre la quitina y el quitosán

¹ El krill (*Euphasia superba*) existe en forma abundante como formador del Plancton, sirve como alimento para las ballenas, focas, pingüinos, aves marinas y muchos peces. El término "krill" proviene de una palabra noruega que significa "pececitos" y es utilizada por los balleneros para denominar la masa de pequeños crustáceos parecidos al camarón que miden de 5 a 7 centímetros. Éste organismo es abundante en la Antártida y en otros mares muy fríos y, según estimaciones de algunos científicos, la biomasa total de krill sería de cuando menos 100 millones de toneladas.

actualmente, debido a que la industria de la pulpa y el papel es muy conservadora.

The Kruger Paper Mill en Canadá una de las pocas compañías en dar al quitosán un trato como aditivo del papel; utilizó éste por varios meses, al principio estaban muy satisfechos con la calidad, pero tuvieron que detener el uso de éste debido a su elevado costo. Los japoneses han producido papel con el quitosán; sin embargo, la quitina y el quitosán, en general, tienen mayor potencial inmediato como aditivos (particularmente como decolorante de aguas residuales), más como recubridor del papel o tela, que como parte integral del papel mismo. Samuel Hudson [11] resume la situación de la industria textil diciendo que las fibras requieren de una alta inversión para hacer filamentos continuos y que no ve la necesidad de hacer esta gran inversión para fabricar un nuevo filamento especialmente de químicos utilizados en el acabado de la fibra para dar a ésta firmeza en el color.

3.1 Producción de fibras de quitina

Las fibras sintéticas se fabrican generalmente por tres procesos; hilado en fundido, hilado en húmedo e hilado en seco. Las fuerzas entre las cadenas de la quitina y el quitosán son generadas por los grupos

acetamido e hidroxilo [1], los cuales también elevan el punto de fusión de estos polímeros, por lo que no es posible el proceso de hilado en fundido. Adicionalmente, debido a la fuerza de los grupos polares en los dos polímeros, éstos pueden disolverse únicamente en disolventes polares con altas temperaturas de ebullición, por lo que, el proceso de hilado en seco, el cual produce las fibras después de la evaporación del disolvente durante la extrusión, tampoco se puede realizar con la quitina y el quitosán [1].

Muchos estudios reportan que las fibras de quitina y quitosán son fabricadas mediante el proceso de hilado en húmedo [2] en el cual se producen las fibras disolviendo el polímero para posteriormente someter éste a la extrusión. El polímero precipita en forma de filamentos, los cuales pueden ser lavados, estirados y secados para formar las fibras. La producción de fibras por hilado en húmedo se esquematiza en la figura 3.1

El hilado en húmedo es una técnica opcional para producir largos filamentos de fibras poliméricas en la industria textil. En este proceso una solución líquida (“spin dope” o pasta hilada) es forzada a través de una boquilla estrecha llamada rotador. El chorro de líquido resultante se pasa a través de un baño para coagulación que solidifica la superficie

exterior y forma un filamento. El disolvente difunde contrariamente a través de esta corteza, y el filamento puede ser lavado.

La quitina y el quitosán, al igual que muchos polímeros, pueden ser sometidos al proceso de hilado en húmedo. El truco es conseguir la pasta hilada adecuada y el baño de coagulación adecuado.

En algunos casos, del material crudo se obtienen derivados para dar a éste mayor facilidad para el hilado, y entonces el polímero original se regenera cuando el hilado se completa.

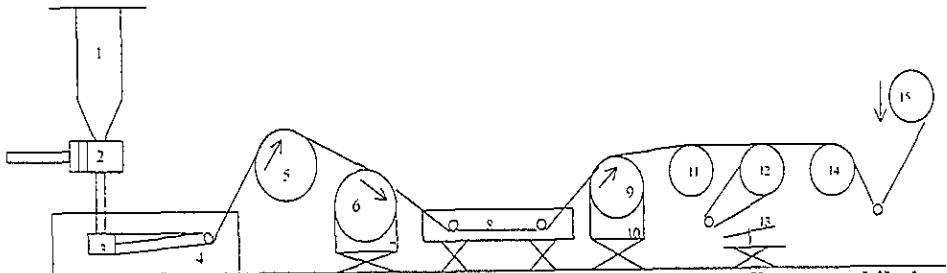


Figura 3.1 Representación esquemática de la producción típica de fibras por hilado en húmedo [2]. 1) Tanque para la pasta; 2) bomba medidora; 3) rotador; 4) baño de coagulación; 5), 6) rodillos para encoger; 7) baño de lavado; 8) baño de orientación; 9), 11) rodillos para estirar; 10) baño de extracción; 12), 14) rodillos de avance; 13) calentador; 15) devanador.

Los xantatos y ésteres de quitina pueden ser usados para fibras, pero alguno de los más interesantes son los filamentos combinados. Cuando las fibras de rayón o celulosa son modificadas por la adición de quitina

y quitosán, éstas conservan las características del material puro con propiedades antimicrobianas.

Un tipo de fibra especial es la “fibra hueca” llamada así por tener un diámetro interno y uno externo. Estas fibras son utilizadas ampliamente en los procesos de separación y poseen principalmente una gran fuerza a la ruptura que la usual resistencia a la tensión. Por ejemplo, la gran pureza del agua necesaria para limpiar los sellos de silicón en la industria de los semiconductores que debe ser desgasificada antes de ser utilizada. Muchos metros de membrana de fibra hueca se enrollan sobre un cartucho y se hace pasar nitrógeno gaseoso a través del ancho de la fibra hueca. El material selecto para esta fibra es permeable solo a los gases y no al agua, por lo que sí algo de oxígeno disuelto se filtra dentro de la fibra este es desplazado por el nitrógeno. Las aplicaciones de estas fibras van desde la separación de proteínas hasta la separación de mezclas de alcohol [11].

3.2 Disolución de la quitina

Debido a la relativamente inerte estructura química de la quitina y a su estructura física semicristalina, ha sido difícil disolver a ésta.

En los primeros estudios sobre las fibras de quitina se utilizaron soluciones concentradas de HCl y H₂SO₄ para disolver la quitina [2].

Sin embargo, estos disolventes son altamente corrosivos y el polímero en solución no es estable porque la quitina sufre hidrólisis en medios fuertemente ácidos.

Thor [20] desarrolló disolventes, utilizando xantato de quitina.

La quitina se sobresatura en una solución concentrada de NaOH a temperatura ambiente.

Es evidente que los disolventes para la quitina, basados en ácidos inorgánicos y álcalis ofrecen dificultades debido a la naturaleza altamente corrosiva de éstos. A partir de la década de los 70's se desarrollaron un gran número de disolventes orgánicos para la quitina.

Austin [3] reportó un disolvente basado en cloroalcoholes en conjunción con soluciones acuosas de ácidos orgánicos o ácidos minerales.

Los cloroalcoholes que pueden ser utilizados incluyen:

2-cloroetanol	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
1-cloro-2-propanol	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
2-cloro-1-propanol	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{OH}$
3-cloro-1,2-propanodiol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Capozza [6] reportó que la quitina puede ser disuelta en alcohol hexafluoropropílico y hexafluoroacetona sesquihidratada, en este proceso, se disuelven 3 partes en peso de quitina en 97 partes de alcohol hexafluoropropílico, la mezcla se calienta a 55°C y se agita hasta que la quitina se disuelve completamente.

3.3 Producción de fibras de quitosán

En la literatura se encuentran pocos reportes relacionados con la producción de fibras de quitosán. El primero de ellos apareció en 1980 [14].

Las fibras de quitosán se pueden obtener partiendo de una solución concentrada que contiene 3% de quitosán disuelto en ácido acético al 5%, posteriormente se extruda en un baño de NaOH al 0.5%.

Las fibras resultantes poseen una tenacidad de 2.44 g/denier², una enlogación a la ruptura del 10.8% y una fuerza de nudo de 1.75 g/denier [14].

Mitshubishi [14] también reportó un proceso similar en el cual 3% de pasta de quitosán en ácido acético al 1% se somete a extrusión en un baño que contiene 2% de laurilsulfato de sodio.

Las fibras de quitosán también se fabrican con ácido dicloroacético como disolvente y $\text{CaCO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ como coagulante [9].

Otro reporte sobre fibras de quitosán utiliza una mezcla de ácido acético-urea como disolvente. La pasta se extruda en un baño que contiene NaOH al 5% y alcohol en proporción 90:10 para una fibra de 3.2 denier, la fibra tiene una fuerza de 12.2 g con una extensibilidad de 17.2%.

En la preparación de fibras de quitosán con varios grados de desacetilación, Toruka [22] reportó que las fibras de quitosán pueden ser preparadas por extrusión de la pasta en una solución de ácido acético al 2-4% dentro de un baño que contiene $\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ o $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Las fibras obtenidas son un complejo de quitosán y

² El denier es una unidad de medida internacional empleada para definir la finura de las fibras textiles; expresa el peso en gramos de 9 000 metros de fibra de hilo. Cuanto más alto sea el número de demers, más grueso será el hilo.

cobre, el cual puede ser removido más tarde. East y Qin [8] reportaron que las fibras de quitosán se pueden producir por extrusión del quitosán en una solución de ácido acético al 2%.

Los intentos que fueron encontrados en el presente trabajo para producir fibras de quitina y quitosán se resumen en la tabla 3.1

3.4 Tecnología actual

En la quitina natural se observan microfibras, lo que hizo pensar a los investigadores que se podrían producir filamentos para tejer. En los primeros trabajos se produjeron fibras con un lustre sedoso que llevó a la especulación de que con este material se podría fabricar cabello artificial de alta calidad [11].

La quitina y algunos de sus derivados también pueden presentar una forma de “líquido cristalino” hilable. Por ejemplo, cuando la quitina es hidrolizada, los cristales de quitina comienzan a encadenarse, alrededor de 80 moléculas anchas y muy largas. Esencialmente las microfibras se pueden romper en varas con una carga superficial que interactúa fuertemente con el agua y permite la formación de una dispersión coloidal estable. En una fracción de agua, las moléculas del polímero permanecen en un estado

ordenadamente paralelo, pero se pueden deslizar más allá una de otra. Esta es la organización de cristal líquido. Hilar quitina y derivados, en filamentos, se ha hecho durante mucho tiempo. Hace más de 50 años se emitieron 2 168 374 patentes en los Estados Unidos sobre la producción de fibras de quitina. Muchas de las primeras fibras fueron muy débiles para considerar su aplicación en la industria textil, pero desde entonces se han descubierto muchos derivados, copolímeros y combinaciones, que incrementan sustancialmente el poder en seco y en húmedo de las telas producidas [2].

3.5 Fibras de quitina y quitosán para la industria textil

Un problema potencial con el proceso de hilado en húmedo es que éste genera eventualmente una cantidad considerable de aguas residuales. Estas aguas residuales se generan cuando el tejido fabricado se tiñe; lo peor es que el color puede interferir con el proceso de desinfección ultravioleta utilizado por muchas plantas de tratamiento de aguas, y la naturaleza tóxica de algunos tintes los hace peligrosos para las especies acuáticas. Finalmente los tintes así obtenidos son caros.

La firmeza del tinte y la decoloración de las aguas residuales son áreas dentro de la industria textil donde el quitosán puede servir de gran

ayuda, debido a su gran afinidad por los tintes. Algunos estudios reportan que el quitosán tiene mayor capacidad de absorción que la quitina para decolorar las aguas residuales.

Tabla 3.1 Producción de fibras de quitina y quitosán [2]

Autores	Año	Disolventes utilizados	Tenacidad de la fibra (g/grex)
<u>Fibras de quitina</u>			
Kunike	1926	ácido sulfúrico	2.5
Knech	1926	ácido clorhídrico	
Clark	1936	solución acuosa de NaSCN	
Thor	1939	xantato de quitina	
Capozza	1976	alcohol hexafluoroisopropílico Hexafluoroacetona Sesquihidratada	
Austin	1976	Cl ₃ CCOOH al 40% Clorhidrato al 40% CH ₂ Cl ₂ al 20%	4.5
Balassa	1978	xantato de quitina	0.81-1.37
Toruka	1979	HCOOH	0.61-1.43
Nakajima	1984	DMAc-LiCl	3.57
Agboh	1986	DMAc-LiCl	0.7-2.2
<u>Fibras de quitosán</u>			
Mitsubishi	1980	ácido acético al 0.5%	2.2
Mitsubishi	1980	ácido acético al 1%	
Fuji	1984	ácido dicloroacético	
Fuji	1984	mezcla de ácido acético-urea	
Toruka	1987	ácido acético al 2-4%	
East	1993	ácido acetico al 2%	0.61-2.48

Por otra parte, una cubierta de quitosán en la tela, puede ayudar a mejorar la firmeza del tinte sobre la tela; también ayudaría a controlar el encogimiento y agregar otras propiedades descables.

Ed Laurent de Walter & Oil Technologies, Inc. [Apéndice A-9] quien tiene registradas patentes en esta área notó el costo y toxicidad de los tintes y comentó que las compañías podían ahorrar dinero dando mejor fijación de los tintes a las telas. También obtener mejor calidad, menos desgaste, firmeza en el brillo y suavidad en la tela. Cuando una dama compre un vestido, este tendrá mejor calidad y en los pantalones de mezclilla habrá una mayor firmeza en su coloración.

3.6 Fibras de quitina y quitosán en la industria de la pulpa y el papel

El papel se fabrica por extensión de una hoja delgada de pulpa y dejando secar esta hoja. Una vez que el agua se evaporó, el papel se mantiene unido por puentes de hidrógeno entre las fibras de celulosa [17].

En el Instituto de Investigación en Pulpa y Papel de Canadá (PAPRICAN) se investiga el uso del quitosán como aditivo en la elaboración de papel [Apéndice A-4].

El papel blanco que se utiliza para escribir se fabrica por blanqueo químico de la pulpa, el cual utiliza únicamente cerca de 50% de la masa de la madera original y genera efluentes indeseables en el proceso de

blanqueado. La pulpa mecánica, por otro lado retiene mayor cantidad de la masa de la madera, esto resulta más económico y ecológico, porque un árbol rinde dos veces más pulpa que lo obtenido por el proceso químico.

El papel periódico se fabrica con pulpa mecánica. Desgraciadamente la pulpa mecánica es difícil de blanquear, porque retiene mucha de la masa original del árbol, también contiene una mezcla de químicos que pueden interferir o desactivar a los aditivos convencionales. El PAPRICAN encontró que el quitosán resultó ser un buen aditivo para la pulpa mecánica, ya que este polímero es catiónico y reacciona químicamente con la lignina en la pulpa y ayuda a entrecruzar químicamente las fibras.

El quitosán ayuda también a limpiar las aguas asegurando la masa de la pulpa que se retiene en el papel en lugar de redisolverse.

3.7 Filamentos de hongos

Es conocido el hecho de que las paredes celulares de hongos contienen quitina y/o quitosán, algunos hongos, sin embargo, producen el biopolímero en forma de fibras o filamentos dando lugar a un número considerable de aplicaciones potenciales con un mínimo de

procesamiento. Por ejemplo, el microhongo *hyphae* se puede utilizar para remover metales tóxicos de aguas residuales.

En el Grupo de Tecnología Textil Británico (BTTG) se encontró la posibilidad de utilizar los filamentos de quitina como transportadores de fármacos microencapsulados. Una vez que los filamentos son procesados y lavados para remover proteínas residuales y otros químicos se pueden fabricar diferentes productos. Por ejemplo, hojas de papel con los filamentos solos o mezclados con otras fibras. También se trató de mezclar los filamentos con un plástico para formar un material flexible que asemeje una membrana [Apéndice A-6].

El BTTG también investiga la habilidad bioadsortiva de la pared celular de los hongos, en especial del hongo *hyphae*, y encontró que la bioadsorción de iones metálicos mejora cuando la membrana celular es rota, presumiblemente porque hay mayor superficie de contacto en la cual los iones pueden enlazarse. Esta adsorción es muy rápida aunque está influenciada por el pH.

3.8 Propiedades Mecánicas de las fibras de quitina y quitosán

Las propiedades de las fibras se ven afectadas por las condiciones de producción más que por su naturaleza química. Comúnmente las fibras de quitina y quitosán poseen propiedades mecánicas similares a las fibras de rayón. Las fibras típicas tienen una tenacidad aproximada de 2 g/denier y una extensibilidad aproximada del 10%. Las fibras de alta resistencia se han reportado para usos en tejidos especiales tales como la técnica de secado a propulsión en el hilado en húmedo y el uso de sistemas disolventes especiales para obtener una fase líquida cristalina para las soluciones de quitina y quitosán.

East y Qin [8] reportaron que cuando las fibras de quitosán son acetiladas para producir fibras de quitina, la fuerza de secado de la fibra aumenta con el incremento en el grado de acetilación. La fuerza húmeda de la fibra muestra un decremento inicial pero aumenta significativamente después de promover el incremento en el grado de acetilación. Se sabe que la quitina es un polímero altamente cristalino debido a la habilidad de los grupos acetamido para formar puentes de hidrógeno. El aumento de las fuerzas de secado y humedad con el incremento en el grado de acetilación es una reflexión del aumento en las fuerzas intermoleculares y el incremento en el grado de

cristalinidad, como se puede ver en los patrones de difracción de rayos x de las fibras de quitosán originales y de las mismas fibras después de la acetilación. La gota inicial en las fuerzas de humedad de la fibra indica el hecho de que para las fibras parcialmente acetiladas, la estructura del polímero es un copolímero altamente irregular que consta de glucosaminas y acetilglucosaminas. Esta estructura irregular causa la deterioración de las fuerzas de humedad de la fibra.

3.9 Propiedades físico/térmicas de las fibras de quitina y quitosán

La quitina y el quitosán son polímeros semicristalinos capaces de formar una estructura tridimensional ordenada. La quitina puede ser formada en tres tipos de estructura cristalina: α -quitina, β -quitina y γ -quitina. Se ha reportado que las propiedades de la quitina natural varían con los diferentes tipos de formas polimorfos; mientras que la α -quitina usualmente se encuentra donde se requiere extrema dureza, la β -quitina y la γ -quitina proveen dureza, flexibilidad y movilidad. La estructura cristalina de la quitina ha sido estudiada por muchos investigadores [5]. La α -quitina se compone de cadenas antiparalelas ordenadas alternativamente en configuraciones arriba y abajo. Cuando

las estructuras cristalinas de la quitina y la celulosa son comparadas, la α -quitina es análoga a la celulosa II. En la β -quitina, las cadenas de quitina están ordenadas en forma paralela, todas las moléculas en el cristal están apuntando en la misma dirección. La γ -quitina está compuesta de cadenas paralelas y antiparalelas y tiene propiedades intermedias de α y β -quitinas. En la γ -quitina, cada dos cadenas hacia arriba están acompañadas por una cadena hacia abajo.

Las propiedades térmicas de la quitina y el quitosán son similares a las fibras de celulosa. Estas no se funden, pero se degradan a temperaturas elevadas. Bajo una atmósfera inerte, las fibras de quitosán se degradan a menores temperaturas que las fibras de quitina. En la Tabla 3.2 se comparan las fibras de quitina y quitosán con otras fibras.

3.10 Superficie de la fibra y estructura transversal

Para muchas fibras, la estructura de su superficie se ve fuertemente afectada por las condiciones de producción. En el proceso de hilado en húmedo, debido a que la concentración del polímero en la solución hilable es relativamente baja, las fibras contienen grandes cantidades de disolvente. La superficie de la fibra y su estructura transversal se ven

seriamente afectadas por el mecanismo de deshidratación de las fibras durante el proceso de producción de la coagulación al secado. Para las fibras de quitina y quitosán se ha reportado que la cohesión fibra/fibra presenta un problema cuando no se usa un hilado final. Después de secar las fibras con calor, las fibras individuales se adhieren una a la otra.

Cuando las fibras son lavadas con disolventes orgánicos tales como la acetona, comienzan a separarse, pero presentan una superficie rugosa en su estructura.

Tabla 3.2 Propiedades de quitina, quitosán y algunas fibras comerciales [2]

Fibra	Gravedad específica (g / cm ³)	Humedad recuperada (%)	Tenacidad (g / denier)	Extensibilidad (%)
Algodón	1.54	7-8.5	2.3-4.5	3-10
Lana	1.32	14-16	0.9-1.8	30-45
Rayón	1.52	12-16	1.5-4.5	9-36
Acetato de celulosa	1.30	6-6.5	1.0-1.26	23-45
Acrílicos	1.17	1.5	1.8-4.5	16-50
Poliéster	1.38	0.4	2.5-5.5	10-45
Nylon 6,6	1.14	4-4.5	3.6-8	16-45
Alginato	1.78	17-23	0.9-1.8	2-14
Quitina	1.39	10-12.5	1.2-2.2	7-33
Quitosán	1.39	16.2	0.61-2.48	5.7-19.3

En las fibras de quitina y quitosán se encontró una sección transversal. Esta parte refleja las fuerzas intermoleculares de la quitina y el quitosán, las cuales pueden contribuir a la rápida contracción del polímero después de la coagulación [8].

3.11 Propiedades quelantes de las fibras de quitosán

Qin [16] demostró que las fibras de quitosán pueden quelar iones Cu en un 9.0% e iones Zn en un 6.2%. El proceso de quelación es un proceso bastante rápido, un alto porcentaje de la capacidad de quelación de las fibras se completa en menos de una hora a partir del contacto de las fibras con los iones. Lo interesante de la quelación de iones metálicos por las fibras de quitosán es que mejora significativamente las fuerzas de secado de las fibras en el caso de los iones Zn(II), en el caso de las fuerzas húmedas de las fibras, éstas se ven incrementadas por los iones Cu(II). Después de que las fibras fueron acetiladas a diferentes grados, se encontró que éstas pierden ligeramente su habilidad para quelar iones metálicos, como se muestra en la tabla 3.3, las fibras con más del 90% de acetilación muestran ligera capacidad quelante, indicando el hecho de que la quitina pura no tiene habilidad quelante.

En vista de la alta capacidad quelante de las fibras de quitosán, éstas se pueden fabricar dentro de una estructura entrelazada o no entrelazada para los procesos de purificación de aguas, donde la estructura fibrosa provee una forma que puede ser fácilmente manipulada. Qin [16] también encontró que los iones metálicos pueden ser removidos lavando las fibras con EDTA, en el caso de que las fibras de quitosán puedan ser recicladas para usos posteriores.

Tabla 3.3 Efecto del grado de acetilación sobre las propiedades quelantes de las fibras de quitosán [16]

	Grado de acetilación (%)			
	0.86	36.6	60.8	97.2
Contenido de Cu(II) ^a (%)	8.2	5.4	3.6	0.6
Fracción molar de NH ₂ a Cu(II)	2.9	2.9	2.8	1.2

^a Las fibras se trataron con un exceso de CuSO₄ 0.01 M durante toda la noche.

Referencias

1. Agboh, O.C. 1986. PhD Thesis, University of Leeds.
2. Agbon, O.C., & Qin, Y. 1997. Chitin and Chitosan fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 8, 355-365.
3. Austin, P.R. US Patent 3 879 377 and 3 892 731.
4. Balassa, L.L., & Prudden, J.F. 1978. In *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin and Chitosan*, R.A.A. Muzzarelli and E.R. Pariser, eds. MIT, Cambridge, Massachesett.
5. Blackwell, J., Minke, R., & Gardner, K.H. 1978. In *proceedings of the 1st International Conference on Chitin and Chitosan*, R.A.A. Muzzarelli and E.R. Pariser, eds, MIT, Cambridge, Massachesett.
6. Capozza, US Patent 3 988 411.
7. Clark, G.L., & Smith, A.F. 1936. *J. Phys. Chem.*, 40, 863.
8. East, G.C., & Qin, Y. 1993. Wet spinning of chitosan and the acetylation of chitosan fibers *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1773.
9. Fuji Spinning Co. Ltd, Japanese Patent 59 116 418 and 60 59 123.
10. Hamlyn, P.F., & Schmidt, R.J. 1994. Potential therapeutic application of fungal filaments in wound management. *Mycologist*, 8(4), 147.
11. Hudson, S. 1998. Applications of chitin and chitosan as fiber and textile chemicals, in Domard, A., et al. (eds.) *Advances in Chitin Science. II*, Jacques Andre, Publisher.
12. Knecht, E., & Hibbert, E. 1926. *J. Soc. Dyers Colourists*, 42, 343.
13. Kunike, G. 1926. *J. Soc. Dyers Colourists*, 42, 318.

14. Mitsubishi Rayon Co. Ltd, Japanese Patent 81 106 901 and 81 112 937.
15. Nakajima, M., Atsumi, K., & Kifune, K. 1984. In Chitin, Chitosan and Related Enzymes, J. P. Zikakis, ed., Academic Press, Oxford.
16. Qin, Y. 1993. The Chelanting Properties of Chitosan Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 727-731.
17. Rathke, T. & Hudson, S. 1994. Review of chitin and chitosan as fiber and film formers. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* C34(3), 375-437.
18. Sandford, P. 1989. Chitosan: comercial uses and potential applications. In chitin and chitosan, sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier Applied Science, London
19. Smith, B., Koonce, T., & Hudson, S. 1993. Decolorizing dye wastewater using chitosan. *American Dyestuff Reporter*, 82(10), 18.
20. Thor, C.J.B. US Patents 2 168 374 and 2 168 375.
21. Thor, C.J.B., & Henderson, W.F. 1940. *Am. Dyestuff Rep.*, 29, 461; 29, 489.
22. Toruka, S., Nishi, N., & Noguchi, J. 1979. *Polym. J.*, 11, 781.
23. Yang, T.C., & Zall, R.R. 1984. Adsorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23, 168.

Aplicación de quitina y quitosán en membranas

4.0 Introducción

Durante la década pasada, la industria de las membranas se ha establecido como un componente indispensable de la industria de los procesos químicos. La tecnología de membranas actualmente está considerada como una nueva frontera de la ingeniería química. Las membranas y las películas son similares físicamente, aunque, en general el término “película” se utiliza para hojas planas muy delgadas o revestimientos, y las membranas pueden ser fabricadas dentro de otro tipo de geometría. Las membranas y las películas se fabrican casi siempre con materiales poliméricos, aunque dependiendo de la aplicación, su naturaleza puede variar considerablemente.

Las membranas y otro tipo de películas tienen tres usos principales: como barreras, como soportes y como herramientas de separación. Los materiales apropiados para las membranas deben ser hidrofílicos, tener baja especificidad de absorción, tener un gran número de grupos reactivos disponibles para servir como ligandos, ser estables químicamente, tener buenas propiedades mecánicas y deben permitir la formación de una estructura micro o macroporosa. Basándose en éste

criterio la quitina y el quitosán tienen la expectativa de ser los materiales más apropiados.

Con el actual interés industrial por las membranas surge una miríada de aplicaciones, para envolver alimentos, en la separación de gases, para la desalinización del agua [21], etc.

El quitosán debería tener un lugar prominente. Esto no es así todavía, pero puede ser consecuentemente una de las direcciones más lucrativas para el uso del quitosán.

Los procesos de purificación consumen energía, y cualquier reducción en este consumo resulta atractiva en vista de los crecientes costos de la energía.

Los procesos de membrana ofrecen el potencial para la separación eficiente con un gran ahorro de energía [12]; dando como resultado muchas aplicaciones de las membranas en esta área, particularmente en la purificación de aguas [14].

Este capítulo ilustra una variedad selecta de los usos de las membranas de quitosán en los procesos de purificación. Algunos de éstos tienen una importancia comercial significativa, otros apenas están sobre este camino, y algunos no tienen todavía algún impacto económico.

4.1 Preparación de las membranas

La secuencia para la preparación de las membranas de quitosán se resume en la figura 4.1 [17]. Como el quitosán es insoluble en agua la solución se prepara disolviendo 53% en peso de quitosán en 79% en peso de ácido acético, después se filtra para remover cualquier residuo sólido.

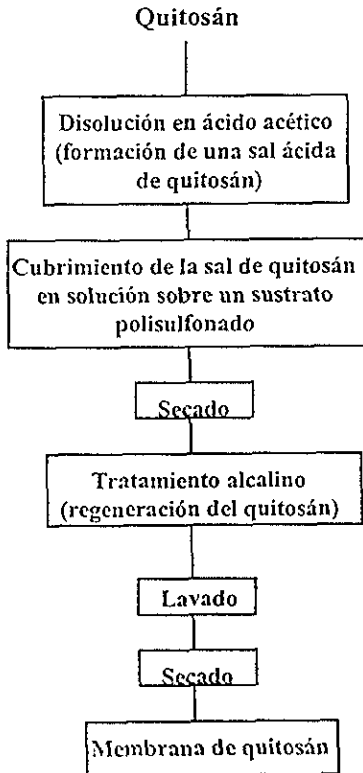


Figura 4.1 secuencia de la preparación de las membranas de quitosán

4.2 Tecnología actual

Las membranas tipo película se fabrican por “fundición”, lo cual significa que una solución del polímero se despliega sobre un plato de fundición. En el caso de las membranas de quitosán, la solución debe ser acuosa, aunque otros tipos de polímeros para formar membranas se pueden fundir utilizando disolventes orgánicos. La fuerza de una película de quitosán se puede mejorar después de la fundición por entrecruzamiento de las cadenas del polímero con otro agente químico tal como la epíclorohidrina. Las membranas y las películas fundidas usualmente son densas, aunque también es posible fabricar membranas más porosas para otras aplicaciones.

Otra técnica, no en amplio uso, aunque ha estado disponible por algún tiempo, es el electrohilado, del cual resulta una película fibrosa que se comporta como una membrana microporosa. En esta técnica, el polímero en solución se somete a un alto voltaje y entonces es rociado sobre una malla de fondo o tela. El voltaje causa esencialmente que las moléculas se alineen hacia arriba dentro de fibras muy finas, y el proceso de rociado fabrica una membrana delgada del material. La milicia de los Estados Unidos investiga la técnica de electrotejido para telas multifuncionales. Según el US Army Natick RD&E Center

[Apéndice A-7], la técnica de electrotejido ha sido capaz de enlazar numerosos tipos de polímeros y fibras al mismo tiempo en un solo paso para producir capas ultradelgadas para protección. Estas fibras suponen también un excelente sustrato para inmovilizar enzimas y otros sistemas catalíticos para separar agentes químicos tóxicos.

Muchas membranas, según la densidad, son más permeables a algunas sustancias que a otras, esta es la base de su valor de separación. Jo Ann Ratto del U.S. Army Natick RD&E Center describió una aplicación inusual del quitosán combinado con cobre. Cubriendo una tela, esta mezcla inhibe la acción de algunos agentes químicos empleados en la milicia. El quitosán actúa como una membrana semipermeable, y el cobre ayuda a catalizar la hidrólisis de moléculas orgánicas. Ratto explicó que el quitosán tiene buenas propiedades para sellar y que la idea es aplicar una película de quitosán sobre el uniforme de los soldados. También quieren tener buena permeabilidad al agua, pero no dejar pasar moléculas orgánicas, así que realizan muchos trabajos de permeación con el quitosán. Debido a la fragilidad de las películas de quitosán, terminaron por combinar éstas con el nylon. El nylon y el quitosán son hidrofílicos, así que se pueden obtener películas más flexibles. También el nylon ayuda con fracciones de agentes

hidrolizantes, esto agrega flexibilidad, y brinda mejores propiedades mecánicas a la película. Ratto agrega que es muy peligroso trabajar con los actuales agentes químicos, como las moléculas sustitutas utilizadas en los estudios.

El quitosán parece ayudar a acelerar la hidrólisis de los agentes sustitutos, aunque el papel exacto del cobre y el quitosán en el proceso de hidrólisis no se ha elucidado aún. También es importante la cantidad de humedad ya que el agua interactúa con el polímero.

4.3 Aplicación en ósmosis inversa

Hasta hace poco las membranas de acetato de celulosa eran las membranas más efectivas utilizadas en osmosis inversa; Sin embargo, tienen un intervalo limitado de operaciones, ya que se dañan a pHs altos y bajos, con muchos disolventes orgánicos, a temperaturas extremas y con algunos agentes químicos tales como cloruros y otros oxidantes. Estas desventajas limitan el uso de las membranas de acetato de celulosa para algunas aplicaciones industriales.

El quitosán, el cual es un polímero cercanamente relacionado con la celulosa puede ser elegido para fabricar membranas para ósmosis inversa, resistentes a soluciones altamente alcalinas y a muchos

disolventes orgánicos. Para producir membranas de quitosán para ósmosis inversa, se disuelve primero el quitosán en ácido acético al 2.0%. El gel producido se vierte como una capa delgada sobre un plato de vidrio para formar una membrana de sal de quitosán, la membrana se neutraliza con hidróxido de sodio al 10% para producir membranas de quitosán. Tales membranas son insolubles en soluciones alcalinas de elevadas concentraciones y de pH=13 pero aún solubles en ácidos diluidos. La acetilación de los grupos amino libres en el quitosán produce una estructura aminoacetilo la cual incrementa su insolubilidad en ácidos, utilizando esta técnica, las membranas se acetilan con una solución que contiene 5 partes de ácido acético, 3 partes de dicitclohexilcarbodiimida y 100 partes de metanol. Las membranas así formadas exhiben una elevada fuerza mecánica debida a sus puentes de hidrógeno y parecen ser las adecuadas para la aplicación en ósmosis inversa [21].

Durante el proceso de ósmosis, una solución de elevada concentración en sal se coloca en un lado de la membrana permeable al agua y del otro lado de la membrana se coloca agua relativamente pura. El agua difunde a través de la membrana para tratar de igualar las concentraciones por dilución de la solución salina.

Este es el principio de la presión osmótica. En ósmosis inversa, una técnica utilizada comúnmente para remover sal de agua de mar, se aplica presión del lado donde se encuentra la solución salina para forzar al agua pura a pasar a través de la membrana y así ser recuperada como agua potable.

4.4 Pervaporación

Una técnica relativamente nueva de separación con membranas es la denominada pervaporación. En esta técnica, una mezcla de líquidos que serán separados se colocan de un lado de la membrana, y del otro lado se aplica ligeramente vacío. Uno de los componentes líquidos se filtra a través de la membrana, y se condensa por la acción del vacío manteniendo el componente puro. Es posible colocar varias membranas en serie, semejante al proceso de extracción en contracorriente, para incrementar la pureza de la solución.

La técnica de pervaporación depende del hecho de que ciertas membranas permiten la permeación selectiva de diferentes especies en una mezcla. Algunas membranas son más permeables al agua que al alcohol –porque son hidrofílicas- por lo que en el proceso de pervaporación con una membrana se remueve agua de una solución de

agua y alcohol. El isopropanol puro (pureza superior al 95%) se utiliza en la industria de los semiconductores para deshidratar los chips semiconductores, pero durante el proceso de deshidratación, la concentración de agua en el alcohol se incrementa. La industria puede utilizar la pervaporación para reciclar el alcohol, secando éste con un nivel aceptable. No sólo es un proceso muy selectivo, energéticamente también es una alternativa eficiente a la destilación (el método clásico para separar líquidos). El único costo es para las bombas de vacío y las membranas. Robert Huang, de la Universidad de Waterloo en Canadá comentó que en el pasado ellos utilizaban la destilación extractiva (para secar isopropanol) con un extractante de benceno, lo cual era muy caro y peligroso para el ambiente. La pervaporación no sólo es el método más barato y el mejor, también es el proceso más ambiental. Huang [7] considera también a la pervaporación como sustituto de la destilación; sin embargo, no se ha popularizado en los Estados Unidos debido a que es muy caro, mientras que en Japón están tratando de reducir más ampliamente los costos de energía.

La GFT Company en Alemania fabrica membranas para pervaporación con alcohol polivinílico (PVA) moldeadas sobre una capa de poliacrilonitrilo (PAN) y entrecruzadas con hexametildiisocianato

(HMDI). El PVA separa muy bien las mezclas alcohol-agua, pero las membranas de quitosán pueden ser aún mejores. El factor de separación (índice que se refiere a la eficiencia de un proceso de separación) del quitosán es diez veces mayor que el del PVA. El grupo de investigación de Huang actualmente investiga varias combinaciones de quitosán y PVA para mejorar su selectividad [17].

El éxito de las membranas para pervaporación se basa principalmente en la selección apropiada de los materiales con los cuales las membranas son fabricadas, y en un apropiado procedimiento para la fabricación de membranas. Industrialmente casi todas las membranas se encuentran en formas compuestas donde una membrana delgada “activa” se deposita sobre un soporte poroso para conseguir una elevada productividad para retener la fuerza mecánica necesaria [8].

La eficiencia de separación de la pervaporación no está limitada por la volatilidad de las especies que van a separarse. La eficiencia termodinámica de la destilación es baja, mientras que para los procesos con membranas puede ser muy alta [12] [14].

La pervaporación también tiene potencial para remover disolventes orgánicos de aguas residuales [2], deshidratar aplicaciones farmacéuticas [3], y separar gasolina para mejorar su octanaje [13]. Sin embargo,

algunas de estas aplicaciones requieren que la membrana sea preparada en alguna otra forma, tal como espiral o fibra hueca [7].

4.5 Películas biodegradables

Las películas son importantes no sólo como membranas, sino también como barreras. Por ejemplo, los alimentos son envueltos con algún tipo de película para conservarlos limpios. La quitina y el quitosán han sido investigados en esta área como alternativas biodegradables a los polímeros sintéticos ahora en uso, debido a que éstos biopolímeros son susceptibles al ataque por enzimas que ocurre en el ambiente natural, además que el quitosán posee propiedades bactericidas y fungicidas, lo que ya es explotado en Japón para la conservación de vegetales y frutas. El Ghaouth et al. [6], utilizaron un revestimiento de quitosán para almacenar fresas y mantener la calidad de éstas; las fresas comúnmente son atacadas por los hongos *Botrytis cinerea* y *Rhizopus Sp.* [6]. El método utilizado para mantener la calidad y controlar el proceso de descomposición de las fresas es por congelamiento después de la cosecha; aunque también se pueden utilizar fungicidas, sólo que éstos dejan residuos y el número de agentes patógenos tolerantes a los fungicidas está creciendo.

Se ha demostrado que el quitosán inhibe el crecimiento de varios hongos [1] [5] [9], e induce la producción de quitinasa, una enzima de defensa.

La quitina se degrada más rápido, pero es difícil de disolver, por lo que es poco probable fabricar películas de quitina. Este problema fue resuelto por Xu, et al. [19]

Nogales [16] enfocó su atención en las propiedades dieléctricas de las películas de quitosán en un intento por caracterizar la conducta de relajación del quitosán en el estado sólido. Para lo cual utilizó películas de quitosán con un grado de desacetilación del 86% y un rango de frecuencia de 10^3 – 10^6 Hz y un rango de temperatura de -150 a 150°C . Sus experimentos revelaron la variación de las propiedades dieléctricas con la temperatura las cuales son asociadas con dos procesos dieléctricos: una relajación local atribuida a la presencia de puentes de hidrógeno del agua a bajas temperaturas y a un proceso de conducción relacionado con las moléculas de agua las cuales comienzan a desorberse a temperaturas mayores de 80°C .

Hosokawa et al. [11] estudiaron complejos entre el quitosán y la celulosa y encontraron que la combinación de estos produce un material exitoso que puede ser utilizado para formar películas biodegradables.

Con el incremento de la aplicación de películas plásticas hechas con productos derivados del petróleo, el tratamiento de los residuos plásticos ha comenzado a ser un gran problema debido a la dificultad de asegurar su reincorporación a la tierra o quemarlos en incineradores. Por lo que el desarrollo de nuevos plásticos que puedan ser degradados por microorganismos en la tierra y en el mar actualmente tiene gran auge. Entre estos nuevos materiales el quitosán tiene grandes ventajas sobre los demás, sobre todo cuando es combinado con la celulosa cuya película resultante es insoluble en agua, con una fuerza húmeda máxima de 600 kg/cm^2 , y que se puede controlar la biodegradabilidad ajustando las condiciones de complejación, por ejemplo, la temperatura para la formación de la película. Cambiando la cantidad de grupos carbonilos o grupos carboxilos de la celulosa se puede controlar efectivamente la biodegradabilidad de la película compuesta [11].

Referencias

1. Allan, C.R., & Hadwiger, L.A. 1979. The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition. *Exp. Mycol.* 3. 285.
2. Blume, I., Wijmans, J.G., & Balkers, R. W. 1990. The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *J. Membrane Science.* 49, 253.
3. David, D.O., Gref, R., Nguyen, Q.T., & Neel, J. 1991. Pervaporation-esterification coupling. I Basic kinetic model. *Chem. Eng. Res. Des.* 69, 341.
4. De Angelis, A.A., et al. 1998. Synthesis and ¹³C CP-MAS NMR characterization of a new chitosan-based polymeric network. *Macromolecules*, 31 (5), 1595.
5. El Ghaouth, A., Ponnampalam, R., & Arul, J. 1989. Anti-fungal properties of chitosan & chitosan fragments. Presented at the 34th Annual Meeting of Canadian Society of Horticultural Sciences, Montreal, Quebec, Canada. July 9-13.
6. El Ghaouth, A., Arul, J., Ponnampalam, R., & Boulet, M. 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *J. of Food Sci.* 56(6) 1618-1620.
7. Feng, X., & Huang, R. 1996. Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite Membrane. *Journal of Membrane Science*, 116, 67-76.
8. Feng, X., & Huang, R. 1997. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1048-1066.

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

9. Hirano, J., & Nagao, N. 1989. Effect of chitosan, pectic acid, lysozyme and chitinase on the growth of several phytopathogens. *Agric. Biol. Chem.* 53, 3065.
10. Hoagland, P.D., & Parris, N. 1996. Chitosan/pectin laminated films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(7), 1915.
11. Hosokawa, J. et al. 1990. Biodegradable films derived from chitosan and homogenized cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29(5), 800-805.
12. Humphery, J.L., & Seibert, A.F. 1992. Separation technologies: An opportunity for energy saving. *Chem. Eng. Prog.*, March 32-41.
13. McCandless, F.P. 1973 Separation of aromatics and naphtalenes by permeation through modified vinylidene fluoride film. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 12, 354.
14. Mulder, M. 1994. Energy requirements in membrane separation process, in Crespo, J.G., & Böddeker (Eds), *Membrane process in separation and purification*. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, pp. 445-475.
15. Nawawi, M., & Huang, R. 1997. Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes. *Journal of Membrane Science*, 124, 53-62.
16. Nogales, A., et al. 1997. Influence of water on the dielectric behaviour of chitosan films. *Colloid and Polymer Science*, 275(5), 419.
17. Shieh, J., & Huang, R. 1997. Pervaporation with chitosan membranes. II. Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 127, 185-202.

18. Tomihata, K., & Ikada, Y. 1997. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials*, 18(7), 567-575.
19. Xu, J., et al. 1996. Chitosan films acylation and affects on biodegradability. *Macromolecules*, 29(10), 3436.
20. Yamamoto, H., & Amaike, M. 1997. Biodegradation of crosslinked chitosan gels by a microorganism. *Macromolecules*, 30(13), 3936.
21. Yang, T., & Zall, R.R. 1984. Chitosan membranes for reverse osmosis application. *Journal of Food Science*, 49, 91-93.
22. Zeng, X., & Ruckenstein, E. 1996. Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(11), 4169.

Aplicación de quitina y quitosán en procesos de separación

5.0 Introducción

El potencial comercial para el uso de la quitina o quitosán en esta área es muy bueno, particularmente para tratamiento de aguas y efluentes residuales [4]. Sin embargo, el producto utilizado para estas aplicaciones no ha tenido una evaluación satisfactoria. Utilizado ya como clarificador de agua para albercas, el quitosán, ha prometido ser un buen agente floculante para obtener agua potable [Apéndice A-9]. El quitosán es mucho menos tóxico que los materiales hasta ahora utilizados para este fin. Las aplicaciones del quitosán en cromatografía tienen un gran mercado [21]. El quitosán tiene propiedades quelantes sobre sustancias tan diversas como células [24], iones metálicos [12], proteínas y grasas; su valor en los procesos de separación depende de esta habilidad [13].

La tecnología por la cual la quitina y el quitosán pueden ser empleados incluye: precipitación de un residuo o producto deseado en una solución acuosa [8], complejación de iones metálicos u otros materiales para remover éstos de una solución [6], separación cromatográfica [19], procesos de separación con membranas (discutidos en el capítulo anterior) entre otros.

5.1 Tratamiento de aguas

El área de tratamiento de aguas puede dividirse en varias secciones, pero todas utilizan el mismo principio: sólidos y líquidos pueden ser fácilmente separados unos de otros. La impureza o producto recuperado se precipita como un sólido y entonces este sólido es filtrado.

El tratamiento de aguas utilizando quitina o quitosán como floculante o agente quelante es probablemente el mayor uso que tiene el polímero en el mundo. La protonación del grupo amino del quitosán disuelto, es un poderoso acomplejante para cualquier material cargado negativamente, incluyendo proteínas y colorantes.

De Laurent, de la Water & Oil Technologies Inc. [Apéndice A-9] esbozó la diferencia entre un coagulante y un floculante, “la coagulación es el proceso químico de la neutralización de la carga negativa de un material no deseado en aguas residuales para formar partículas pequeñas. La floculación es el proceso de aglomeración de pequeñas partículas neutras para formar partículas más grandes. Los coágulos son partículas básicamente formadas en el agua; éstas son pequeñas, y se necesita la partícula más grande para poder sedimentarla o ponerla a flote”. Entonces pueden ser removidas mecánicamente.

Así, la coagulación puede, en algunos casos, ser un precursor de

la floculación. Las sales de aluminio son un coagulante con una larga historia en el tratamiento de aguas residuales.

Otro grupo común para el tratamiento químico de las aguas residuales son las poliacrilamidas, utilizadas extensamente para precipitar impurezas en todo tipo de aguas incluyendo aguas para beber, las poliacrilamidas son moderadamente tóxicas. Las acrilamidas están prohibidas en Europa como floculantes para el tratamiento de aguas debido a su toxicidad, pero si están permitidas en los Estados Unidos y en México. El quitosán es más caro para esta aplicación, pero es mucho menos tóxico. Además el quitosán se degrada con el tiempo.

Para algunos tipos de residuos, los biopolímeros no tienen acción y desafortunadamente los residuos humanos son uno de ellos. Sin embargo, tienen gran campo de acción sobre residuos producidos por la industria alimentaria, tales como las que producen edulcorantes obtenidos del maíz o las que procesan otro tipo de granos.

El uso de floculantes en residuos de aguas para uso agropecuario se ha extendido, y también es una de las áreas donde el uso del quitosán está permitido. Los residuos de aguas para el uso agropecuario varían considerablemente. Ejemplo de ello son los desechos generados durante la fabricación de queso, los generados en el proceso para batir huevo,

los generados en rastros, etc. Todos estos ejemplos tienen un contaminante en común, las proteínas. El floculante precipita las proteínas, mediante la neutralización de sus cargas, con lo cual no pueden ser recargadas eléctricamente y por consiguiente el material sólido puede ser filtrado. El material precipitado, rico en proteínas, puede ser utilizado como alimento para animales tales como el ganado bovino.

Si el floculante utilizado es la poliacrilamida, el material puede tener trazas de este material, con la consiguiente toxicidad. Si el floculante utilizado es el quitosán, el alimento se convierte en un producto inócuo.

Otro contaminante de las aguas son los colorantes o tintes utilizados por varias industrias, La quitina y el quitosán han demostrado tener capacidad para adsorber colorantes.

Ahn y Lee [1] estudiaron la capacidad de enlace de la quitina y el quitosán utilizando el colorante rojo N° 40. Byun et al. [3] examinaron la capacidad de enlace de la quitina, el quitosán y sus derivados con azul R-250 y rojo N° 2 y sugirieron que la acetilquitina, el N-acetilquitosán, el sulfato de quitosán y el quitosán son los más apropiados para ser utilizados como adsorbentes de colorantes. No et al. [14] utilizaron dos productos comerciales que contienen quitina y estudiaron su capacidad de enlace con rojo N° 3 y amarillo N° 5 y encontraron que la capacidad de

enlace de la quitina es relativamente estable en un rango de pH que va de 2 a 9 lo que proyecta la aplicación de la quitina en alimentos como ingrediente funcional.

Otra aplicación de la quitina/quitosán en el tratamiento de aguas se encuentra en la remoción de hidrocarburos halogenados. Los hidrocarburos halogenados son aplicados a escala mundial en varios campos de la industria; se utilizan para limpiar textiles, como disolventes en la industria de los derivados de origen animal, para remover grasa de metales, etc. Ocasionalmente son liberados en el ambiente contaminando el agua y ocasionando un gran daño ambiental [16].

En 1970, los hidrocarburos halogenados fueron encontrados por primera vez en aguas para beber [16]; el triclorometano y otros hidrocarburos halogenados de cadena corta formaron la mayor parte de los contaminantes. Años después se publicó el daño potencial de estos compuestos en la lista de contaminantes tóxicos publicada por The Environmental Pollution Agency [15]. Peter et al. [16] establecieron un sistema semicontinuo para la detección de hidrocarburos halogenados de cadena corta utilizando *xanthobacter autrophicus* encapsulada en glóbulos de quitosán, con esta técnica se puede realizar un monitoreo ambiental y la consiguiente evaluación de la toxicidad.

La bioadsorción o adsorción de un material de origen biológico se reconoce como una técnica emergente para la depolución de metales pesados de aguas contaminadas [22]. Se pueden utilizar varios adsorbentes: bacterias, algas [22], o biomasa de hongos [6], así como biopolímeros [5].

La alta proporción de grupos amino en el quitosán confiere a éste novedosas propiedades de enlace para iones metálicos tales como el cadmio, el cobre, el plomo, el uranio, el mercurio y el cromo [6] [4] [2]. La modificación del quitosán por injertos de ácidos orgánicos puede mejorar el desempeño de la adsorción [13]. La baja porosidad del material nativo introduce restricciones en la difusión [7]. La difusión de partículas ocurre en una restringida capa externa de la partícula de quitosán crudo. Estas limitaciones en la difusión dan como resultado un decremento de la capacidad de adsorción del polímero según el cociente volumétrico entre el volumen utilizado y el volumen total de la partícula. Resultados similares se observaron con microcristales de quitosán [9].

Varios autores han propuesto mejorar la porosidad del quitosán; por ejemplo, Kawamura [12] formó glóbulos disolviendo hojuelas de quitosán en una solución de ácido acético y luego las precipito en una solución de

NaOH diluido. Los glóbulos o burbujas consiguen una expansión de las cadenas del polímero, lo cual mejora el acceso de la adsorción a sitios internos y mejora los mecanismos de difusión. Guibal et al. [9] recuperaron molibdato y vanadato utilizando glóbulos de quitosán con una capacidad de $7\text{-}8\text{ mmol g}^{-1}$ dependiendo del pH.

5.2 Cromatografía

La cromatografía es una técnica de separación que depende de la afinidad relativa que una sustancia tendrá para cada fase en un sistema de dos fases.

Generalmente, una corriente líquida o sólida fluye a través de un soporte sólido. El factor decisivo en la separación del material puede incluir el tamaño molecular, la polaridad, la carga, la forma o figura, o la naturaleza química de la sustancia. En Ligo Chem realizan un trabajo considerable de bioseparación con soportes cromatográficos basados en la quitina o derivados [Apéndice A-8].

Muchos materiales biológicos son quirales, esto es, tienen varias formas (enantiómeros) idénticas químicamente, excepto por la forma en como los átomos están orientados en el espacio. Los efectos de la administración del enantiómero incorrecto de un medicamento pueden ser severos;

la talidomina en aves provocó un defecto desastroso que hace varias décadas fue el resultado de un fármaco quiral generado por una mezcla de enantiómeros.

La vía para producir medicamentos enantioméricamente puros, formula un esquema sintético que produce un enantiómero simple, para ello se requiere separar una mezcla de reacción que contiene varios enantiómeros.

Debido a que la quitina por si misma es quiral, presenta un gran potencial como empaque para cromatografía. Daicel [Apéndice A-20] ha registrado patentes del uso de la quitina como empaque para cromatografía.

Los ácidos orgánicos se han utilizado en un gran número de industrias químicas; muchos de ellos se producen por fermentación, pero se generan lodos residuales. Después de producir los ácidos orgánicos, la separación y la purificación son importantes desde el punto de vista del costo y la calidad de los productos. Aunque la información publicada es limitada, los ácidos orgánicos han sido separados por medio de la esterificación y la precipitación con calcio en casi todas las plantas comerciales. Estos métodos no ofrecen alta pureza de los ácidos orgánicos y consumen mucha energía por lo que sus costos son elevados.

Para ofrecer una alternativa a estos métodos, Takatsuji & Yoshida [19] reportaron la utilización de la cromatografía de intercambio iónico, para lo cual utilizaron una resina comercial llamada DIAION WA30 (Mitsubishi Chemical Co. Japan) y otra resina hecha con perlas de quitosán llamada Chitopearl CCS (Fuji Spinning Co. Japan) las cuales resultaron ser excelentes adsorbentes de ácidos orgánicos.

La resina DIAION WA30 tiene un grupo amino terciario como fijador del grupo funcional [20]. Las resinas comerciales Dowex WGR, DIAION WA10 y Russian AN tienen de dos a tres diferentes fijadores de grupos amino en la base de la resina.

En un estudio posterior se investigaron las isotermas de adsorción de ácidos orgánicos sobre Chitopearl CCS a las cuales se les introdujo polietilenimina [21], y sus cuatro grupos funcionales constan de la amina del quitosán, y las aminas primaria, secundaria y terciaria de la polietilenimina.

Tabla 5.1 Propiedades físicas experimentales de las resinas Chitopearl-
CCS y DIAION WA30 [21]

Resina	Grupo funcional	Diámetro (cm)	Densidad aparente (kg/m ³)	Porosidad
Chitopearl-				
CCS	R', -NHR; R'', -NHCH ₂ C(OH)HCH ₂ -PEI ^a	0.06254	1136	0.831
DIAION WA30		0.06505	1131	0.486

^a Polietilenimina

Las propiedades físicas experimentales de Chitopearl CCS se comparan con las de DIAION WA30 en la tabla 5.1. La concentración de cada grupo amino se determina midiendo el equilibrio de la isoterma de adsorción de HCl y los coeficientes de equilibrio experimentales k y la capacidad de adsorción Q se determinan de acuerdo al procedimiento presentado por Yoshida et al. [23] [tabla 5.2]

Estos estudios muestran que técnicamente es posible utilizar el quitosán dentro de la cromatografía de intercambio iónico.

Tabla 5.2 Coeficientes experimentales de algunos ácidos [21]

	i=C	i=P1	i=P2	i=P3	Total
Adsorción de HCl					
Chitopearl CCS					
$K_{i,HCl}$ ($m^3/kmol$)	8.2×10^5	76	1.4×10^3	2.9×10^4	
Q_i ($kmol/m^3$)	0.598	0.614	0.930	0.692	2.83
DIAION WA30					
$K_{i,HCl}$ ($m^3/kmol$)				3.8×10^4	
Q_i ($kmol/m^3$)				2.80	2.80
Adsorción de ácido acético					
Chitopearl CCS					
$K_{i,v}$ ($m^3/kmol$)	5.5×10^5	19	34	2.8×10^3	
Q_i ($kmol/m^3$)	0.630	0.463	0.868	0.690	2.65
DIAION WA30					
$K_{i,v}$ ($m^3/kmol$)				1.5×10^2	
$Q_{i,v}$ ($kmol/m^3$)				2.94	2.94
Adsorción de ácido málico					
Chitopearl CCS					
$K_{i,M1}$ ($m^3/kmol$)	5.6×10^{10}	3.6	25	8.1×10^4	
$K_{i,M2}$ ($m^3/kmol$) ²	8.4×10^{10}	11	350	3.9×10^8	
DIAION WA30					
$K_{i,M1}$ ($m^3/kmol$)				3.5×10^4	
$K_{i,M2}$ ($m^3/kmol$) ²				2.1×10^7	
Adsorción de ácido cítrico					
Chitopearl CCS					
$K_{i,C1}$ ($m^3/kmol$)	1.0×10^{11}	6.8	41	1.4×10^5	
$K_{i,C2}$ ($m^3/kmol$) ²	8.0×10^{15}	1.5	54	6.0×10^8	
$K_{i,C3}$ ($m^3/kmol$) ³	1.0×10^{17}	0.015	3.3	1.0×10^{11}	
DIAION WA30					
$K_{i,C1}$ ($m^3/kmol$)				1.0×10^5	
$K_{i,C2}$ ($m^3/kmol$) ²				8.0×10^8	
$K_{i,C3}$ ($m^3/kmol$) ³				2.0×10^{10}	

5.3 Remoción de iones metálicos

Muchos iones metálicos, particularmente los llamados “metales pesados”¹ tales como el plomo y el cadmio, deben ser removidos de las aguas residuales antes de ser descargadas al ambiente. Contrariamente, otros iones como el sodio son ligeramente benignos.

La remoción de grandes cantidades de metales pesados se realiza usualmente por precipitación de éstos como hidróxidos, pero las trazas que permanecen difícilmente son eliminadas.

En intercambio iónico hay una afinidad diferida de las especies disueltas para un soporte sólido. Si dos cationes están disponibles en solución, por ejemplo, uno con mayor carga, menor volumen solvatado y/o polarizabilidad, éste tenderá preferencialmente a adherirse al sólido, desplazando cualquier otro tipo de adhesión al soporte, con anterioridad (conceptualmente, esto es similar a la separación cromatográfica en un sistema sólido/líquido, aunque la noción de “intercambio” de dos materiales está ausente generalmente en la cromatografía regular).

La quelación de intercambio iónico se asemeja al intercambio iónico regular, excepto que la primera utiliza la quelación así como la de carga y es muy específica para un par iónico particular. El intercambio iónico

¹As, Bi, Cu, Hg, Sb, Sn, Pb, Cd, Ag

regular comienza a ser menos utilizado cuando un gran número de iones están compitiendo por el espacio sobre el sólido. La quelación de intercambio iónico es mucho mejor para seleccionar iones particulares de una mezcla compleja.

El quitosán, en particular, compleja iones metálicos muy bien, debido a que el grupo amino libre del polímero actúa como ligando. Estas características conducen a un nuevo método para la determinación de metales de transición en agua de mar, incluyendo cobre, molibdeno y vanadio, y la investigación de la estabilidad de complejos naturales en el ambiente marino. Los complejos existentes en la naturaleza se oxidan antes de la posible remoción de iones metálicos lo que dificulta este proceso; después de un tratamiento con persulfato de los complejos naturales en el agua de mar, los cationes pueden ser aislados por percolación con grandes cantidades de álcali a través de pequeñas columnas de quitosán. Los metales de transición son entonces recuperados por elución con H_2SO_4 diluido; la tabla 5.3 muestra datos al respecto [13].

Tabla 5.3 Recuperación de metales de agua de mar antes y después del tratamiento con persulfato^a

Metal	Ion recuperado en agua de mar			Ion recuperado en agua de mar tratada ^b , µg/l		
	No tratada, µg/l		Recuperación	de mar tratada ^b , µg/l		Recuperación
	Antes de la Adición	Después de la Adición	Después de la Adición, %	Antes de la Adición	Después de la adición	después de La adición, %
Cadmio	0.16 ± 0.02	1.15 ± 0.17	99	0.16 ± 0.03	1.17 ± 0.33	101
Plomo	0.13 ± 0.03	0.83 ± 0.08	70	0.20 ± 0.05	1.22 ± 0.07	102
Níquel	0.94 ± 0.16	2.14 ± 0.54	60	1.54 ± 0.19	3.44 ± 0.45	95
Cobre	2.64 ± 0.19	3.50 ± 0.42	43	5.13 ± 0.75	7.05 ± 0.41	96

^a el método analítico involucra la adición de cantidades conocidas (típicamente 1-5 µg/l) de iones metálicos a las muestras de agua de mar.

^b el tratamiento con persulfato oxida los complejos metálicos.

El complejo de glicina-glucosa, obtenido del quitosán desacetilado y el ácido glioxálico, remueve iones de metales de transición de salmueras. El cobalto y el cobre en concentraciones de 50-350 µg/l son fácilmente removidos de salmueras de NaF, y en concentraciones de 50-500 µg/l de salmueras con 13% de NaCl. El complejo aspartato-glucosa, obtenido del quitosán desacetilado y el ácido oxalacético es muy efectivo en la quelación de iones de metales de transición; tal quelación

probablemente es seguida de la nucleación inducida por los quelatos y el crecimiento de nódulos de material inorgánico sobre la superficie del polímero.

Otro estudio hace referencia al uso de glóbulos de quitosán [18] [10] para remover cadmio de aguas residuales. A fin de mejorar la resistencia a la degradación química y biológica entrecruzaron el quitosán con glutaraldehído como se muestra en la figura 5.1

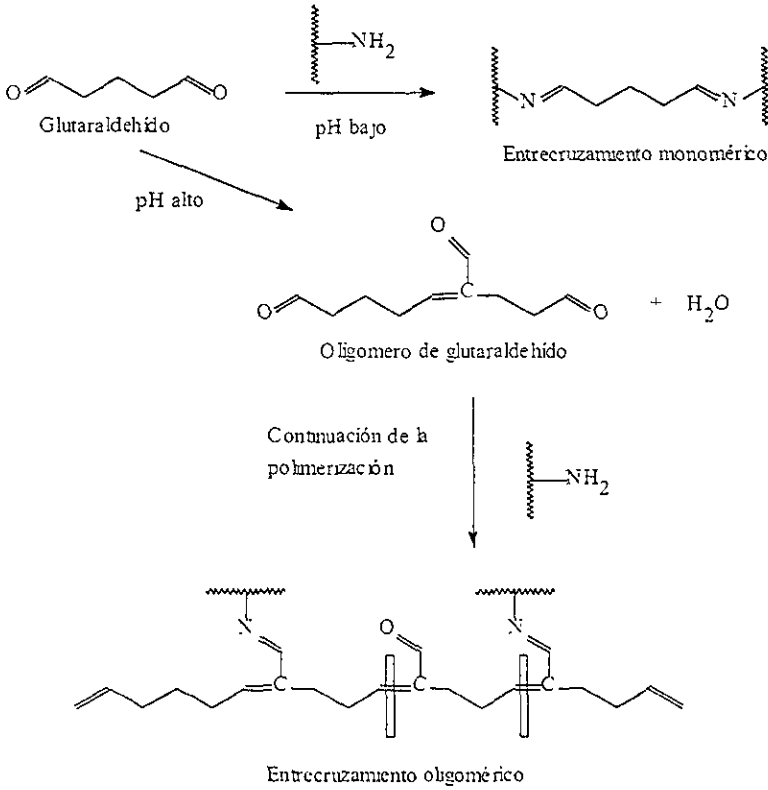


Figura 5.1 Propuesta de entrecruzamiento de las formas monoméricas y oligoméricas de glutaraldehído [10]

Referencias

1. Ahn, C.B., & Lee, E.H. 1992. Utilization of chitin prepared from the shellfish Crust. 1. Functional properties of chitin, chitosan an microcrystalline chitin Bull. Korean Fish. Soc. 23. 45
2. Byun, H.G., Kang, O.J., & Kim, S.K. 1992. Syntheses of the derivatives of chitin and chitosan, and their physicochemical properties. J. Korean Agric. Chem. Soc. 35, 265.
3. Argüelles-Monal, W., Peniche-Covas, C. 1993. Preparation and characterization of a mercaptan derivative of chitosan for the removal of mercury from brines. Angew. Makromol. Chem. 207, 1-8.
4. Coughlin, R. W., Deshaies, M.R., & Davis, E.M. 1990. Chitosan in crab shell wastes purifies electroplating wastewater. Environ. Prog. 9, 35-39.
5. Deans, J.R., & Dixon, B.G. 1992. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. Water Res. 26, 469-472.
6. Eíden, C.A., Jewell, C.A., & Wightman, J.P. 1980. Interaction of lead and chromium with chitin and chitosan. J Appl. Polym. Sci. 25, 1587-1599.
7. Findon, A., McKay, G., & Blair, H.S. 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. J. Environ. Sci. Health. A28, 173-185.
8. Guibal, E., et al. 1992. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor michei*: pH effect on mechanisms and performances of uptake. Water Res. 26, 1139-1145.
9. Guibal, E., et al. 1998. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. Industrial and Engineering Chemistry Research, 36(4), 1454.

10. Hsien, T.Y., & Rorrer, G.L. 1997. Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: kinetics, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3631.
11. Juang, R.S., & Ju, C.Y. 1997. Equilibrium sorption of copper II-ethylenediaminetetracetic acid chelates onto crosslinked, polyaminated chitosan beads. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (12), 5403.
12. Kawamura, Y. et al. 1993. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 386-391.
13. Muzzarelli, R., Tanfani, F., Emanuelli, M., & Bolognini, L. 1985. Aspartate glucan, glycine glucan and serine glucan for the removal of cobalt and copper from solutions and brines. *Biotechnol. Bioeng.* 27, 1115-1121.
14. No. H.K., et al. 1997. Dye binding capacity of commercial chitin products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(7), 1939.
15. Keith, L.H., & Telliard, W.A. 1979. Priority pollutants I- a perspective view. *ES&T Special Report. Environ. Sci. Technol.* 13, 416-423.
16. Peter, J., et al. 1997. Semicontinuous detection of 1,2-dichloroethane in water samples using *Xanthobacter autotrophicus* GJ 10 encapsulated in chitosan beads. *Analytical Chemistry*, 69(11), 2077.
17. Piron, E., et al. 1997. Interaction between chitosan and uranyl ions role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption. *Langmuir*, 13(6), 1653.
18. Rorrer, G.L., Hsien, T.Y., & Way, J.D. 1993. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2170-2178.

19. Takatsuji, W., & Yoshida, H. 1994. Removal of organic acids from wine by adsorption on weakly basic ion exchanger: Equilibria for single and binary systems. *Sep. Sci. Technol.* 29, 1473.
20. Takatsuji, W., & Yoshida, H. 1997. Adsorption of organic acids on weakly basic ion exchanger: Equilibria. *J. Chem. Eng. Jpn.* 30, 396.
21. Takatsuji, W., & Yoshida, H. 1998. Adsorption of organic acids on polyaminated highly porous chitosan: equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(4), 1300.
22. Voleski, B., & Holan, Z.R. 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250.
23. Yoshida, H., Kishimoto, N., & Kataoka, T. 1994. Adsorption of strong acid on polyaminated highly porous chitosan: Equilibria. *Ind Eng. Chem. Res.* 33, 854
24. Zeng, X.F., & Ruckenstein. 1998. Trypsin purification by p-aminobenzamidine immobilized on macroporous chitosan membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(1), 159.

Aspectos económicos

6.0 Introducción

La producción de quitina y quitosán se basa en el descascaramiento de la jaiba y el camarón por las industrias de conservas de los Estados Unidos y Japón, y por varias flotas pesqueras en el Antártico. Varios países poseen grandes recursos de crustáceos aún inexplorados, por ejemplo, Noruega, México y Chile.

A lo largo de las costas de América del Norte, muchas grandes compañías envasan carne congelada de cangrejos de mar, camarones y jaibas, y desechan como residuos cantidades considerables de caparazones de estos crustáceos. Se calcula que estos desechos contienen 25% de quitina.

La producción de quitosán a partir de la cáscara de crustáceos como residuo de la industria alimentaria, es económicamente factible, especialmente si esta incluye la recuperación de los carotenoides. La cáscara contiene cantidades considerables de astaxantina, un carotenoide el cual es comercializado como aditivo para alimento de peces en acuicultura, especialmente de salmón y cuyo precio oscila entre

los \$ 2000 – 2400 dólares/kg. En la tabla 6.1 se describe la estimación global de los recursos de quitosán anualmente.

Para producir 1 kg. de quitosán desacetilado al 70% a partir de la cascara de camarón, se requieren 6.3 kg. de HCl al 30 % y 1.8 kg. de NaOH. Pruebas importantes en la estimación del costo de la producción incluyendo el transporte, el cual varía dependiendo de la labor y la locación. En 1984 el precio mundial del quitosán fue de \$ 10.00 dólares/kg³.

En la actualidad existen probablemente más textos relacionados con el quitosán que sobre la celulosa, aunque en América no se está al día con las aplicaciones de la quitina y el quitosán; los europeos y los japoneses están mucho más adelantados que los americanos en este aspecto.

El potencial del quitosán se ha incrementado durante los últimos veinte años; y podemos referirnos a la diferencia entre negocios y academia como un factor de desarrollo. Los académicos algunas veces no dan aplicaciones comerciales a su trabajo, y los empresarios frecuentemente no reconocen el valor de las investigaciones sobre los mecanismos de acción de la quitina y el quitosán. Para ser exitoso, el desarrollo en ésta

área necesita de la aplicación y de la investigación básica; así como el vínculo de ambas.

Tabla 6.1 Estimación global de los recursos accesibles de quitosán anualmente^a

Recursos	Recolección 10 ³ t	Residuos de quitina				Potencial de quitina. 10 ³ t
		Como fracción de la recolección, %	Peso húmedo 10 ³ t	Contenido de sólidos, %	Peso seco 10 ³ t	
Mariscos	1 700	50-60	468	30-35	154	39
Krill	18 200	40	3 640	22	801	56
Almeja	1 390	65-85	521	90-95	482	22
Calamar	660	20-40	99	21	21	1
Hongo	790	100	790	20-26	182	32
Total	22 740		5 118		1 640	150

^aMuzzarelli, R.R. 1985. Chitin, in polymer Science and Engineering Vol. 3, 430-441.

6.1 Competición, cooperación y patentes

Los secretos en la industria inhiben el crecimiento económico de un país. Aunque, se ha confirmado que muchas personas sólo esperan que alguien realice el trabajo difícil para luego gastar mucho dinero en obtener el permiso apropiado, y sacar provecho de este trabajo. Ejemplo de ello es el área biomédica la cual tiene gran interés en el tratamiento de quemaduras y heridas, en material quirúrgico, en prótesis de todo tipo,

pero, es difícil obtener información al respecto debido a que casi toda está patentada, ya sea por compañías que no se arriesgan o por personas quienes no publican y no dicen nada. Si no se tiene contacto con compañías y no se sabe quien hace qué, es difícil descubrir que investigación está en camino.

Ed Laurent, de Water & Oil Technologies, Inc. confirma que hay muchos secretos de algunas compañías con respecto a sus investigaciones sobre el quitosán, pero acepta que abrir la cooperación no sería fácil o deseable. Los pequeños empresarios en particular no pueden proporcionar sus ideas o tecnologías para otros pues hay bastantes organizaciones sospechosas.

Cuando se le preguntó a Vercellotti del Dana-Farber Research Group sobre su trabajo acerca de la actividad anti-VIH que tiene uno de los derivados del quitosán, éste manifestó que no tenía nada, “pero que se habían reportado muchos trabajos similares con carboximetilquitosán, no sólo como anti-VIH, pero sí contra otros virus. Y sólo hizo un pequeño comentario: la actividad anti-VIH es válida aún, pero hay mucha competencia con proteasas inhibitorias que están siendo utilizadas en terapias actualmente”

En la Universidad de Washington han desarrollado unos lentes de contacto de quitosán. El precio de los lentes, si se producen, podría ser asombrosamente bajo. La Universidad de Washington dará la licencia de tecnología a Johnson & Johnson quien la turnara a la Pilkington Proprietary, Ltd.

Pero hasta los lentes de quitosán tienen una desilusionante historia; Pilkington encontró una oscura aplicación de una patente japonesa, lo cual invalida a la patente norteamericana y por consiguiente detiene el pago de la patente a la Universidad.

La parte más vieja de esta historia es que, aparentemente, la competencia entre estas dos patentes está deteniendo todo el desarrollo sobre los lentes; si la compañía japonesa desarrolla éstos, tendrá una compleja batalla legal en los Estados Unidos, porque existe una patente emitida allí; para vender los lentes con la adecuada protección, los japoneses tendrían que invalidar la patente norteamericana. Si Pilkington o alguien desarrolla la patente norteamericana, cualquier otro podría copiar ésta sin pagar a la Universidad de Washington; ya que si fuesen demandados, podrían señalar que la patente japonesa anticipó a la americana, o que

los inventores no conocían acerca de ésta, o que ésta no estaba expuesta en la oficina de patentes, entre otros pretextos.

Pilkington siente que esto no fue una protección, porque si alguien desarrolla un gran mercado para los lentes de quitosán, alguien más podría venir y decir, “no, tu patente no tiene valor debido a que está expuesta esta patente japonesa”.

Las compañías no quieren invertir millones y millones de dólares en desarrollar productos, porque alguien puede copiarlos y sacarles beneficio sin pagar su costo.

6.2 Consideraciones regulatorias

En algunas partes de Europa y en particular en Japón, los obstáculos regulatorios son pocos. Los japoneses pueden poner quitosán en alimentos, medicamentos y suplementos médicos. En Europa el quitosán está aprobado para cosméticos y aditivos para el procesamiento de alimentos tales como: clarificación de vinos, aunque no como aditivo de alimentos o medicación. En Canadá, el carboximetilquitosán ha sido aprobado como preservativo de alimentos. En los Estados Unidos, sin

embargo, el uso del quitosán está restringido a cosméticos y tratamiento de aguas, aunque se permiten cantidades bajas en alimentación animal.

Lo que nunca ha pasado con el quitosán es que cualquier compañía farmacéutica gaste dinero y tiempo en crear un fármaco que solicite la aplicación del quitosán, lo cual sería fenomenal porque hay una enorme cantidad de esfuerzo y literatura publicada sobre el quitosán para su aplicación en la industria farmacéutica.

La necesidad de la aprobación regulatoria implica un gran obstáculo. Cualquier persona de negocios que quiera obtener una aplicación biomédica del quitosán o aplicar éste en alimentos tiene que considerar los requerimientos de la FDA.

Las estrictas normas de la FDA referentes a los alimentos y medicamentos han conservado la seguridad de los consumidores en los Estados Unidos por décadas; sin embargo, el costo de esta vigilancia es verdaderamente sorprendente, se estima que en 1993, se requirieron 359 millones de dólares en 8 años de pruebas para aprobar un nuevo medicamento. De casi 5000 sustancias químicas a las que se realizan pruebas como potenciales medicamentos, sólo cinco llegan al tratamiento clínico, y sólo uno de estos cinco llega a ser aprobado como medicamento.

Tratar y obtener la aprobación del quitosán o uno de sus derivados requeriría de un arduo proceso, que no tendría sentido (desde el punto de vista económico) si no se puede obtener la protección de una patente para un uso específico, o si la patente es esquivada fácilmente haciendo un cambio menor en un proceso.

Una cuestión lógica involucra el estatus del quitosán más como aditivo para alimentos que como un medicamento. El quitosán es después de todo, derivado de un material que la gente alrededor del mundo consume regularmente como alimento: los mariscos.

El quitosán no aparece en los mariscos (aunque algunos microorganismos lo producen) pero difiere de la quitina sólo en el grado de desacetilación. Los japoneses lo encontraron perfectamente aceptable y lo agregaron en muchos tipos de alimentos.

La US FDA, sin embargo, se preocupa principalmente de las alergias, puesto que las alergias a mariscos pueden ser una amenaza para la vida de algunas personas. Una persona con una alergia sabe que debe mantenerse alejado de los mariscos, pero no habría modo de saber si un producto que contiene quitosán está contaminado con un residuo alérgico. La FDA debe tomar en consideración todo peligro potencial.

El hecho de limpiar un material depende de la prueba a la que va a ser sometido, y sobre que criterio se va aplicar. No todo el quitosán está hecho de la misma forma, alguno esta temiblemente contaminado con heces de ave, también puede contener bacterias y si no se produjo sobre fibra de vidrio o sobre acero inoxidable, entonces puede contener un alto porcentaje de metales. Debido a esto, hasta que no se tengan una mejor categoría para establecer algunos requerimientos regulatorios, no se podrá aplicar el quitosán en alimentos regulares.

En 1999 los productos tienen impreso el análisis nutricional en un costado del empaque, esto elevara considerablemente el precio del quitosán debido a los costos de los análisis en los laboratorios.

La industria de complementos alimenticios es un claro ejemplo de lo que sucede cuando las restricciones regulatorias están ausentes.

La única área en los Estados Unidos en la que el quitosán tiene un “boom” actualmente, es en los productos para perder peso, donde el quitosán está casi completamente sin regulación. La instancia gubernamental que permite tal uso es la Dietary Supplement Health Education Act (DSHEA). La razón de que esta sección en particular haya sido capaz de desarrollarse se encuentra en que los productos

alimentos para la salud -vitaminas y algunos otros complementos- caen por una pizca fuera del reino de la FDA. Aunque existen ya pláticas entre la FDA y las industrias de alimentos para la salud acerca de si la FDA debe intervenir y controlar esta industria.

Existen algunos productos que anuncian su ingrediente activo como quitina, cuando en realidad es quitosán. Tal etiqueta es simplemente inexacta. El punto es que la quitina no hará nada para perder peso. La razón de como el quitosán y alguno de sus derivados trabajan es que forman una estructura micelar con la grasa, la encapsulan y la pasan a través del cuerpo. La quitina no hará nada de esto. La Chito Science Society ha tratado de corregir algunas de estas inexactitudes con éxito limitado.

Legitimar el uso de la quitina/quitosán puede encontrar un obstáculo por una inapropiada aplicación que cause daño a alguien, ya que se sabe de la baja toxicidad de la quitina y el quitosán pero una reacción de mariscos en una persona alérgica o la contaminación bacteriana en un producto pobremente manufacturado traería serios problemas.

6.3 Consideraciones económicas

La parte económica de la producción de la quitina y el quitosán continúa inhibiendo su uso. La quitina por si misma es un material caro.

Se ha manifestado un gran interés por el quitosán, pero sale a relucir lo caro de éste y la existencia de otros materiales con propiedades similares como la hidroxipropilcelulosa o la carboximetilcelulosa que son mucho más baratos.

Si el quitosán no ofrece propiedades únicas que no tengan otros polímeros sintéticos, entonces será muy difícil su comercialización.

El principal problema es el costo, particularmente de los derivados.

Se ha encontrado un aumento en el número de compañías que producen quitina y quitosán, y las cuales reconocen que bajar el costo es la llave para vender más productos.

Un caso excepcional es el de los productores chinos, ellos producen quitosán por toneladas y son capaces de vender a 30-40 centavos de dólar un gramo, lo cual para uso químico es realmente barato. Ellos son capaces de vender el quitosán solo (no el derivado carboximetilado) a tres o cuatro dólares por libra (aproximadamente la mitad del precio actual en los Estados Unidos).

Existen las mismas consideraciones económicas con relación a la industria de la pulpa y el papel, el uso del quitosán es ligeramente más caro. En los negocios de la pulpa y el papel es mucho unos centavos de ganancia por tonelada de producto, así que cualquier ligero costo de más los pone muy nerviosos.

6.4 Situación del quitosán en México

La pesquería de camarón en México está reservada a las sociedades cooperativas de producción pesquera; la organización comprende, según el anuario estadístico de pesca en México, publicado por la Secretaría de Pesca, 359 cooperativas en el Atlántico, que capturan 22 663 toneladas anuales, y 1 161 en el Pacífico, con 50 537 toneladas anuales para un total de 73 200 toneladas.

La captura de la langosta en México está reservada en su totalidad a las sociedades cooperativas; según el anuario estadístico de la Secretaría de Pesca, ésta alcanzó las 2 301 toneladas, de las cuales 1 289 pertenecieron al litoral del Pacífico y 1 062 al litoral del Atlántico.

El alto valor de la langosta y la facilidad para capturarla, hacen que represente un recurso importante para México. Este crustáceo es

el segundo generador de divisas en la pesca y se podría incrementar su producción si se amplían las zonas de captura, si se mejora la tecnología para su aprovechamiento integral, y si se administra mejor el recurso.

Además, en México también se cuenta con la langostilla (*Pleuroncodes planipes*) que es un pequeño crustáceo llamado también “camarón rojo”, forma parte del plancton y sirve de alimento para especies como el atún y el bonito. Su talla alcanza entre 3 y 9 centímetros. En México abunda en la región occidental de la península de Baja California, así como en el golfo de California, y ha sido capturado de manera incidental llegándose a pescar hasta 35 toneladas por hora¹, lo cual representa una enorme fuente potencial de quitina, por lo que se tiene la esperanza de que los investigadores y empresarios desarrollen métodos adecuados para aprovechar esta riqueza con la que la naturaleza dotó a México.

A pesar del enorme potencial de quitina que hemos citado, en México no se explota este recurso industrialmente. Escasamente se cuenta con algunos centros de investigación y Universidades que realizan algún trabajo relacionado con la quitina y el quitosán, cuyos resultados no tienen proyección industrial. La enorme riqueza de recursos con la que

¹Cifuentes, J. L. et al., 1990. El océano y sus recursos. X. Pesquerías. Colección la ciencia desde México. Fondo de Cultura Económica.

cuenta México podría explotarse en forma eficiente y racional con menores riesgos e incertidumbres, si se desarrollara de manera vigorosa la investigación y la tecnología relacionada con el aprovechamiento integral de los recursos. Para el desarrollo de la industria química mexicana, se hace necesario el incremento de la capacidad tecnológica que permita atraer grandes inversiones para convertir los recursos potenciales en recursos económicos.

Datos sobre compañías y centros de investigación que tienen relación con la quitina y el quitosán, que son citados en este texto.

A-1 University of Liège, Belgium

Domicilio: Chitin-Chitosan Research Group, Chemistry Institute (BG),
400 Sart Tilman-Liège, Belgium.

Contacto: Dr. Merie-France Versali

Teléfono: 32-4-366-01-50

Fax: 32-4-356-51-03

e-mail: mfversali@ulg.ac.be

El grupo de investigación sobre la quitina y el quitosán está desarrollando un proceso alternativo para la producción de quitosán el cual consiste en un proceso biotecnológico basado en la bioconversión enzimática de quitina utilizando quitina desacetilasa. El proceso presenta diversas ventajas, no es degradativo y es controlable y puede generar derivados a la medida con características químicas bien definidas.

El grupo estudia un amplio rango de áreas sobre la aplicación de la quitina/quitosán en la química, la biología y la biotecnología, incluyendo la purificación y caracterización de la quitina desacetilasa,

mecanismos de acción de la enzima, desacetilación enzimática de la quitina, clonación de genes, desarrollo de sistemas de expresión génica, producción de enzimas por ingeniería genética, análisis y composición de materiales quitinosos, y la estructura y organización morfológica de esqueletos quitinosos.

El grupo tiene licencia exclusiva en Europa para las patentes en los Estados Unidos relacionadas con la enzima quitina desacetilasa: el proceso de purificación de la quitina desacetilaza (5219749) y el gen de la quitina desacetilasa (5525502).

A-2 Louisiana State University (Departamento de bioquímica)

Domicilio: Biochemistry Department, Baton Rouge, LA 70803

Contacto: Dr. Roger Laine

Teléfono: 504-766-7305

Fax: 504-388-4695

e-mail: rlaine@usa.net

El grupo de investigación de Laine trabaja sobre varios proyectos en quitina, algunos en conjunción con el departamento de ingeniería química. Unos de estos son una forma dendrítica del quitosán que es muy

eficiente en la floculación de aguas residuales. Otro proyecto involucra la producción de oligómeros de quitina por degradación enzimática.

A-3 Louisiana State University (Depto. de Ciencia de los Alimentos)

Domicilio: Department of Food Science, LSU, Baton Rouge, LA 70803

Contacto: Dr. Samuel P. Meyer profesor emérito

Teléfono: 504-388-6308 ó 504-388-5180

Fax: 504-388-6307 ó 504-388-5300

e-mail: ocean@isurm.sncc.lsu.edu

Domicilio: Department of Food Science and Technology, Catholic University of Taegu-Hyosung, Hayang 712-702, South Korea

Contacto: Dr. Hong Kyoon No, profesor de ciencia de los alimentos

Fax: 011-82-53-850-3252

e-mail: hkno@cuth.cataegu.ac.kr

El grupo de investigación de Samuel Meyer ha desarrollado un método para la extracción de quitina a partir de residuos de cascara de langostino, el cual contiene 25.5% de quitina en peso seco. Los investigadores han probado al quitosán como soporte cromatográfico para recuperar aminoácidos en mariscos. Han demostrado que el quitosán extraído de langostino, cuando se combina con cobre,

recupera aminoácidos en altas proporciones. Los aminoácidos pueden ser utilizados como saborizantes simulando las características de los mariscos.

En otro proyecto, Meyer, estudiantes y colegas incluyendo a Hong Kyoong No (quien regreso a Corea del Sur) encontraron que el quitosán es un coagulante efectivo para recuperar sólidos proteicos de aguas residuales, donde la turbidez se reduce en un 97% por tratamiento con 300mg/l de quitosán a pH de 5.8.

El área de trabajo de mayor éxito sobre la cual trabajan Meyer y No involucra la evaluación de las propiedades funcionales de varios productos comerciales que contienen quitina y quitosán.

A-4 Pulp and Paper Research Institute of Canada (PAPRICAN)

Domicilio: 570 St. Johns Boulevard, Pointe Claire, PQ. CA H9R 3J9

Contacto: Ivan Pikulik

Teléfono: 514-630-4130

Sitio Web: <http://www.mcgill.ca/ppre/papint.htm>

PAPRICAN es una organización financiada por compañías privadas y el gobierno federal de Canadá que patrocina la investigación y desarrollo, la transferencia de tecnología y el servicio técnico en varios laboratorios a

través de Canadá, muchos de estos localizados en universidades. Sus programas aseguran el aprovechamiento económico de las fibras y estimulan el proceso e innovación en la industria de la pulpa y el papel.

A-5 University of North Carolina College of Textiles

Domicilio: Box 8301, NCSU, Raleigh, NC 27695-8301

Contacto: Samuel M. Hudson

Teléfono: 919-515-6545

Fax: 919-515-6532

e-mail: sam_hudson@ncsu.edu

Samuel Hudson y sus colegas investigan las aplicaciones de la quitina y el quitosán en la industria textil. Han realizado algunos trabajos sobre la producción de fibras parecidas al algodón y tiene contratos con empresas como 3M.

A-6 British Textile Technology Group (BTTG)

Domicilio: Biotechnology Business Centre, Shirley Towers, Didsbury,
Manchester M20 8RX, UK

Contactos: Dr. David S. Wales & Dr. Paul F. Hamlyn

Teléfono: 44-161-445-8141

Fax: 44-161-434-9957

e-mail: PFHamlyn@bttg.co.uk (Paul Hamlyn)

DSWales@bttg.co.uk (David Wales)

El BTTG tiene proyectos de investigación en un gran número de áreas, incluyendo quitina/quitosán para telas y recuperación de iones metálicos.

Tiene registradas patentes, incluyendo las siguientes, ninguna de las cuales ha sido comercializada:

UK patent 2148959 (describe la producción de telas utilizando el microhongo *Hyphae*)

UK patent 2165865 (describe la producción de telas a partir del microhongo *hyphae* donde los filamentos han sido tratados con álcali para generar un producto rico en quitina/quitosán. Los filamentos de hongos pueden ser mezclados con otras fibras convencionales para generar una mayor variedad de productos).

UK patent 2188135 (describe la producción de un material absorbente a partir del hongo hyphae utilizado para la fabricación de papel).

US patent 4960413 (describe la preparación de telas a partir del microhongo hyphae o de esporas utilizando varios métodos).

UK patent 2314856 (en colaboración con la universidad de Leeds, describe la producción de un compuesto bacterial de celulosa/quitosán que se utiliza para la fabricación de ropa para usos médicos).

A-7 US Army Natick RD&E Center

Domicilio: Attn: SSCNC-YM, Kansas Street, Natick, MA 01769-5020

Contacto: Dr. Jo Ann Ratto

Teléfono: 508-233-5315

Fax: 508-233-5521

e-mail: jratto@natick-amed02.army.mil

El centro realiza un gran número de investigaciones en las cuales utiliza quitina/quitosán ya sea para la fabricación de películas biodegradables y de protección, y el electrohilado de nuevas telas y membranas.

A-8 Ligo Chem, Inc.

Domicilio: 9 Law Drive, Fairfield, NJ 07004

Contacto: Matt Kuruc

Teléfono: 973-575-0082

Sitio web: www.viraffinity.com

Ligo Chem es una compañía especializada en la bioseparación. Utiliza quitosán en la purificación de macromoléculas.

A-9 Water & Oil Technologies, Inc.

Domicilio: 52 Eastfield Road, Montgomery, IL 60538

Contacto: Ed Laurent

Fax: 630-892-5549

e-mail: elaurent@ameritech.net

Water & Oil Technologies, Inc es especialista en el tratamiento de aguas utilizando varios biopolímeros, entre ellos el quitosán.

A-10 American ChitoScience Society, Inc

Domicilio: PO Box 84582, Los Angeles, CA 90073

Contacto: Dr. Perry Klokkevold

Teléfono: 310-825-1927

Fax: 310-825-1903

e-mail: pklok@ucla.edu

La American ChitoScience Society Inc, publica una revista en la cual incluye anuncios, trabajos, artículos de revisión y resúmenes de conferencias que involucran a la quitina y al quitosán.

A-11 European Chitin Society

Domicilio: Institut für Organische Chemie und Strukturanalytik
Universität Postdam, Am Neuen Palais 20, D-14469 Postdam, Germany

Contacto: Dr. Martin G. Peter

Teléfono: 49-331-977-1450

Fax: 49-331-977-1131

e-mail: peter@serv.chem.uni-postdam.de

La European Chitin Society se estableció como una organización no lucrativa para estimular la investigación básica y la aplicación de todos los aspectos de la quitina, el quitosán y sus derivados. Impulsa y facilita

el intercambio entre científicos de la Comunidad Europea, además publica una revista que contiene información relevante sobre trabajos relacionados con quitina/quitosán.

Recursos World Wide Web.

A-12 Material Science Resources on the Internet

<http://www.mlc.lib.ml.us/%stewarca/materials.html>

Este sitio comprende un índice de recursos relacionados con la ciencia de los materiales.

A-13 Community of Science

<http://www.cos.com/>

La comunidad de ciencias ha producido una base de datos en donde se encuentran publicaciones de investigadores en disciplinas científicas; dispone en su página una conexión a la oficina de patentes, al Registro Federal y a otros sitios relevantes de los Estados Unidos.

A-14 Canadian Patent Database

http://strategis.ic.gc.ca/sc_innov/patent/engdoc/cover.html

Esta base de datos cubre productos y aplicaciones desde 1989, y es parte de la Canadian Intellectual Property Office, la cual cubre los derechos de copiado, diseño industrial y otras formas de propiedad intelectual.

A-15 IBM Patent Server

<http://www.patents.ibm.com>

IBM mantiene este servicio de patentes de los Estados Unidos para registros hechos a partir de 1971.

A-16 Japanese Patent Office

<http://210.141.236.195/dbpweb/connecter/guest/DBPinit/ENGDB/vwretpaj>

La oficina de patentes japonesa mantiene disponible esta página de patentes, aunque sólo están disponibles en inglés los resúmenes de aplicaciones.

A-17 European Patent Office

<http://www.european-patent-office.org/index.htm>

Al igual que en la otras páginas de patentes se encuentran disponibles los registros hechos en Europa.

Patentes registradas en los Estados Unidos de 1985 a 1998**A-18 Fibras**

Numero	Fecha/Beneficiario	Titulo/Notas
US 4833238	Mayo 23, 1989/DuPont Co.	High strength fibers from chitin derivatives
US 4857403	Agosto 15, 1989/DuPont Co.	High strength fibers from chitin derivatives
US 4861527	Agosto 29, 1989/DuPont Co.	High strength chitosan fibers and fabrics thereof
US 4932404	Junio 12, 1990/Unitaka, Ltd.	Chitin fibers and process for the production of the same
US 5021207	Junio 4, 1991/DuPont Co.	High strength fibers from chitin derivatives
US 5114788	Mayo 19, 1992/Asahi Kasei Textile	Fabric having water absorption property and method of manufacturing the fabric
US 5132146	Julio 21, 1992/Kuraray Co., Ltd	Method of aqueous ink printing on an ink absorbing layer being coated on a substrate
US 5308663	Mayo 3, 1994/Kanai Juyo Kogyo Company, Ltd.	Agency of industrial Science and Technology Biodegradable nonwoven fabric and its molding vessel
US 5320903	Junio 14, 1994/Fuji Spinning Co.	Modified cellulose regenerated fiber comprising chitosan particles

Apéndice

- US 5385836 Enero 31, 1995/Japan Vilene Co Ltd. Non-woven fabric coated with a mixture of silk fibroin snow Brand Milk Products insolubilized chitosan for use as a carrier for animal cells
- US 5447643 Septiembre 5, 1995/Huels AG Aqueous fabric softener for the treatment of textile
- US 5454907 Octubre 3, 1995/Japan PMC Corp. Method of refining woodchips or beating wood pulp with a selectively sulfonated chitosan
- US 5501711 Marzo 26, 1996/Water & Oil Method for treatment of cellulose fabrics to improve their Technologies, Inc. dyeability with reactive dyes
- US 5505859 Abril 9, 1996/Akzo NV Hollow fibers for dialysis and process of manufacturing
- US 5520916 Mayo 28, 1996/MURST Non-woven fabric material comprising hyaluronic acid
- US 5549739 Agosto 27, 1996/Nippon Suisan Kaisha Wood modifier composition
- US 5618622 Abril 8, 1997/Kimberly-Clark Corp. Surface modified fibrous material as a filtration medium
- US 5622531 Abril 22, 1997/Kurashiki Boseki KK Polyurethane fiber-containing textile product improved in sweat absorption/exhalation properties
- US 5622666 Abril 22, 1997/Novasso Oy Modified viscose fibers and method for their manufacture
- US 5658582 Agosto 19, 1997/Fidia Advanced Multilayer nonwoven tissue containing a surface layer biopolymers comprising at least one hyaluronic acid ester
- US 5658622 Agosto 19, 1997/Tetra Laval Holdings Packaging laminated and a method of producing the same & Finance S.A.
- US 5698476 Diciembre 16, 1997/The Clorox Co. Laundry article for preventing dye carry-over and indicator

- US 5728461 Marzo 17, 1998/Seiren Co. Ltd Functional fiber products and process for producing the same
- US 5753008 Mayo 19, 1998/Bend Research, Inc. Solvents resistant hollow fibers vapor permeation membranes and modules
- US 5759569 Junio 2, 1998/Procter & Gamble Biodegradable articles made from certain trans-polymers and blends thereof with other biodegradable components
- US RE35151 Enero 30, 1996/Fuji Spinnin Co. Modified cellulose regenerated fiber comprising chitosan particles

A-19 Membranas

- US 4501835 Febrero 26, 1985/ Polaroid Corp. Complex of chitosan and low molecular weight polyacrilic acid give water- insoluble films and membranes with good mechanical strength, specially for dialysis, reverse osmosis
- US 4619995 Octubre 28, 1986/ Nove Chem, Ltd. N,O-carboximethyl chitosan useful for forming films for food
- US 4803242 Febrero 7, 1989/ Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Diaphragm for loudspeakers
- US 4872983 Octubre 10, 1989/ Akzo NV Biocompatible cellulose dialysis membrane with increased adsorption of beta-2-microglobulin
- US 4882060 Noviembre 21, 1989/ Akzo NV Dialysis membrane with improved compatibility
- US 4970001 Noviembre 13, 1990/W.R. Grace & Co. Use of chitosan to improve membrane filter performance

- US 4981959 Enero 1, 1991/ Akzo NV Modified cellulose for biocompatible dialysis membranes II
and process for preparation thereof
- US 4981960 Enero 1, 1991/ Akzo NV Modified cellulose for biocompatible dialysis membranes IV
and process for preparation thereof
- US 4983304 Enero 8, 1991/Tokuyama Soda KK; Membrane for separation of water-alcohol
Katokichi Co., Ltd. mixed liquid and process for preparation thereof
- US 4997935 Marzo 5, 1991/ Akzo NV Modified cellulose for biocompatible dialysis membranes III
and process for preparation thereof
- US 5006255 Abril 9, 1991/ Ligny Co. Ltd. Selective permeate membrane for separation of
liquid solution
- US 5026834 Junio 25, 1991/ Akzo NV Modified cellulose for biocompatible dialysis membranes
- US 5035801 Julio 30, 1991/ Akzo NV Analysis membranes with improved compatibility
- US 5089272 Febrero 18, 1992/ Snow Brand Process for producing capsules having a
permeability Milk Products Co., Ltd. controllable membrane
- US 5093486 Marzo 3, 1992/ Akzo NV Modified chitin for biocompatible dialysis membranes II
and process for preparation of modified chitin for use therewith
- US 5093488 Marzo 3, 1992/ Akzo NV Modified chitin for biocompatible dialysis membranes III
and process for preparation of modified chitin for use therewith
- US 5093489 Marzo 3, 1992/Akzo NV Modified chitin for biocompatible dialysis membranes IV
and process for preparation of modified chitin for use therewith
- US 5154864 Octubre 13, 1992/ Agency of Process of producing biodegradable sheet formed
Industrial Science & Technology; of cellulose and chitosan
Okura Industrial Co., Ltd.
- US 5171444 Diciembre 15, 1992/ Akzo NV Dialysis membrane made of polysaccharide ether

- US 5242793 Septiembre 7, 1993/Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd. Selective permeable membrane and electrode using the same
- US 5427684 Junio 27, 1995/ Akzo NV Dialysis membrane composed of polysaccharide ether II
- US 5624679 Abril 29, 1997/ Marine Polymer Tech., Inc. Methods and compositions for poly-beta-1-4-N-acetyl glucosamine biological barriers
- US 5624743 Abril 29, 1997/ Xerox Corp. Ink jet transparencies
- US 5658331 Agosto 19, 1997/ Fidia S.P.A. Biocompatible perforated membranes, process for their preparations, their use as a support in the in vivo growth of epithelial cells, the artificial skin obtained in this manner. and its use in skin grafts

A-20 Procesos de separación

- US 4609470 Septiembre 2, 1986/ Miles Laboratories, Inc. Dewatering of aqueous sludges by addition of chitosan and organic dialdehyde
- US 4775650 Octubre 4, 1988/ Louisiana State University Decontamination of contaminated liquid stream -using chitin coated porous solids to remove metal contaminants or halogenated organic compounds
- US 4780209 Octubre 25, 1988/ Japan Chemical Research Co., Ltd. Process for concentrating and separating trypsin inhibitor and kallidinogenase in human urine
- US 4879340 Noviembre 7, 1989/Showa Denko KK, Kawasumi Kagaku KK Adsorbent composed of porous beads of chitosan and adsorption method using same
- US 4882066 Noviembre 21, 1989/ Louisiana State University Decontamination of contaminated stream

US 4885168	Diciembre 5, 1989/Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd Kurita Water Industries, Ltd.	Method for the removal of nucleic acids and/or endotoxin
US 4931184	Junio 5, 1990/DaiceI Chemical Industries Ltd.	Optical resolution with tribenzoyl-b-1,4-chitosan
US 4992180	Febrero 12, 1991/Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Method of separating a heavy metal ion
US 5010181	Abril 23, 1991/Coughlin, Robert W.	Partially treated shellfish waste for removal of heavy metals from aqueous solution
US 5169535	Diciembre 8, 1992/Kurita Water Industries td.	Method of removing endotoxin
US 5208166	Mayo 4, 1993/Saunders, Mary S. Pegg, Randall K.	Reactive chitosan coated articles and test kit for immunoassay
US 5258502	Noviembre 2, 1993/Massachusetts Institute of technology	Immobilization and purification of fusion protein using chitin binding ability
US 5281338	Enero 25, 1994/Archaeus Technology Group, Ltd.	Method of decolorizing water
US 5336415	Agosto 9, 1994/Vanson, L.P.	Removing polyvalent metals from aqueous waste stream with chitosan and halogenating agents
US 5393435	Febrero 28, 1995/Vanson, L.P.	Removal of organic contaminants from aqueous media
US 5433865	Julio 18, 1995/Laurent Edward	Method for treating process waste streams by use of natural flocculants
US 5436014	Julio 25, 1995/Damodaran Srinivasan	Removing lipids from cheese whey using chitosan

- US 5453203 Sept. 26, 1995/Toyo Dynam Co. Process and apparatus for the purifying low polluted water
- US 5510032 Abril 23, 1996/Vail, Williams Process for treating aqueous solutions containing industrial wastes
- US 5518890 Mayo 21, 1996/McCormick & Co. Method and apparatus for the quantitation and separation of contaminants from particulate materials
- US 5543056 Agosto 6, 1996/MIT Method of drinking water treatment with natural cationic polymers
- US 5611932 Marzo 18, 1997/Korean Institute of Science and Tech. Method for the purification of reclaimed aqueous N-methylmor-pholine N-oxide solution
- US 5620587 Abril 15, 1997/Tadamasa, Nakamura Water processing method and apparatus
- US 5622610 Abril 22, 1997/Nakamura, Tadamasa Water processing method and apparatus
- US 5624679 Abril 29, 1997/Marine Polymer Tech., Inc. Method and composition for poly-beta-1,4- acetylglucosamine biological barriers
- US 5624743 Abril 29, 1997/Xerox Corp. Ink jet transparencies
- US 5658331 Agosto 19, 1997/Fidia S.P.A. Biocompatible perforated membranes, process for their preparation, their use as a support in the in vitro growth of epithelial cells, the artificial skin obtained in this manner, and its use in skin grafts