

Adsorción de iones metálicos por quitosanas

Resumen

En este trabajo se evalúan algunas de las propiedades químicas de la adsorción de metales por diferentes derivados de quitina y el efecto antifúngico de los complejos formados entre la quitosana y el ion Cu^{2+} .

Para ello se estudio comparativamente el poder de adsorción de diferentes derivados de quitina como son: quitinas, quitosana y el Complejo de Quitina Proteína (CQP), con los iones metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} a diferentes valores de pH y tiempo de agitación. El contenido de iones adsorbidos se determinó mediante valoración complejométrica con EDTA y eriocromo T como indicador, siendo el pH 5 el más adecuado para la adsorción de estos iones con cualquiera de los derivados utilizados, además el ion Cu^{2+} resultó el ion de mayor adsorción por los derivados de quitina utilizados. También se demostró “*In vivo*” la actividad antifúngica de los complejos de quitosana- Cu^{2+} frente a los hongos *Piricularia oryzae* y *Phytophthora* parasítica con resultados promisorios hasta el momento.

Palabras Claves: quitosana, metales, hongos

Introducción

En la actualidad, la concentración de metales pesados se incrementa cada día en el medio ambiente debido al desarrollo industrial tecnológico, provocando grandes daños por su acumulación en la atmósfera, las aguas y el suelo (Jaafari *et al.*, 2001).

La quitosana es el producto desacetilado de la quitina, la cual es el polisacárido más abundante en la naturaleza que contiene grupos aminos. La capacidad de la quitina, y especialmente la quitosana para secuestrar iones de metales de transición y post-transición ha sido ampliamente descrita en la literatura (Muzzarelli, 1977). Esta cualidad ha sido explotada para aplicacio-

nes en la química nuclear, electroquímica, la hidrometalurgia y en la protección del medio ambiente, entre otras (Reynaldo *et al.*, 2002).

En el presente trabajo se hace un estudio comparativo de la capacidad de muestras de quitina (D A 88%), quitosana (DD 63.5%) y de un complejo quitina-proteína (CQP) para secuestrar iones metálicos contaminantes de los suelos cubanos con el fin explorar la posible aplicación de estos materiales en la fitoremediación de suelos y evaluar el efecto antifúngico de los complejos formados.

Materiales y Métodos

Estos materiales se obtuvieron a partir del exoesqueleto branquial de la langosta común (*Panulirus argos*), denominándose CQP al producto resultante de la desmineralización ácida del mismo. Se seleccionaron para el estudio los iones Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , que son los principales metales contaminantes de los suelos cubanos.

La capacidad de adsorción de los materiales estudiados se determinó a 27°C para diferentes valores de pH y tiempo de agitación. En todas las experiencias se utilizó un gramo de material quitinoso en 100 mL de solución acuosa del cloruro de la sal correspondiente, a la concentración de 0.05 g/L del metal. El pH se ajustó al valor deseado con NH_4Cl .

Se estudio la actividad antifúngica del complejo quitosana- Cu^{2+} (0.05g de Cu /g de quitosana) disuelto en ácido acético diluido a pH 5 frente a los hongos fitopatógenos *Piricularia oryzae* y *Phytophthora* parasítica. Se añadió la solución del complejo al medio de cultivo papa/dextrosa/agar (PDA) a concentraciones de 50 y 75 mg/mL en el cual se sembró un disco de 0.5 cm de diámetro del hongo y se siguió su crecimiento a los 3, 5 y 7 días.

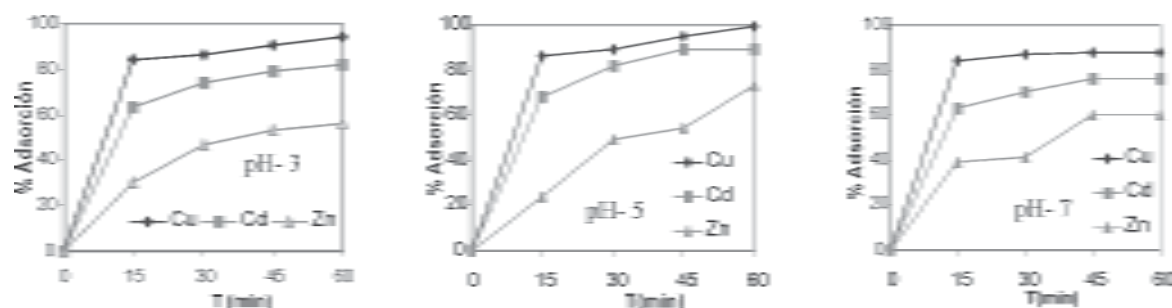
Resultados

La adsorción de iones metálicos es altamente dependiente del pH de la solución, lo cual está afectado por la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y las condiciones específicas de cada especie adsorbente (Steenkamp *et al.*, 2000). El estudio de la adsorción de los iones metálicos por los materiales quitinosos se muestran en la figura 1, 2 y 3. De forma general todos estos materiales muestran un gran poder de adsorción de los diferentes iones a los valores de pH estudiados, dentro de los materiales quitinosos, la quitosana resulto el de mejores resultados a los diferentes valores de pH seguido del Complejo de Quitina-Proteína, alcanzándose en todos los casos los mejores resultados de adsorción a pH 5. Tsaih y Chen

(1997) plantearon que este valor de pH era el idóneo para la adsorción de iones por quitosana debido a que a valores de pH bajos la quitosana es inestable y a valores de pH altos puede disminuir la adsorción producto de los cambios que puede sufrir la molécula de quitosana entre la formas protonadas y no protonadas.

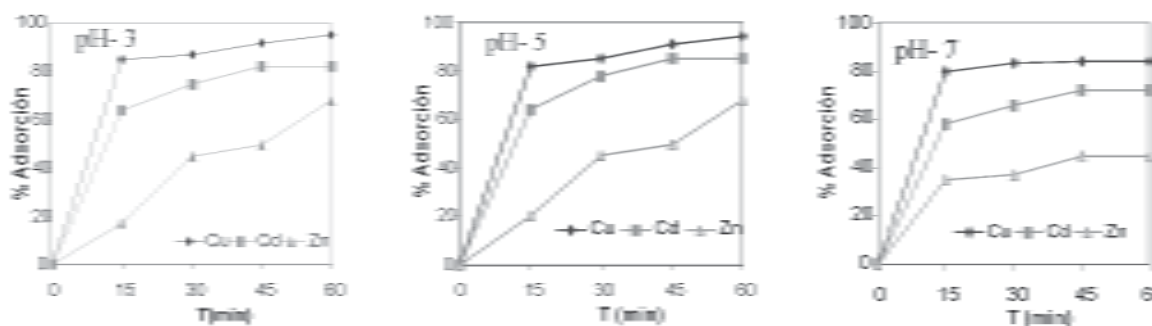
De todos los iones metálicos estudiados el ion Cu^{2+} muestra mayor afinidad por los polvos adsorbentes, esto se debe en gran medida a la afinidad que muestra el Cu^{2+} debido a la teoría de los ácidos y bases fuertes y débiles, resultados similares obtuvieron Kaminsk *et al.* (1977) y Schmmuhl *et al.* (2001) al estudiar la adsorción de diferentes iones metálicos por quitosanas mediante las isotermas de Langmuir y Freundlich, al calcular las constantes en el proceso de adsorción.

FIG. 1



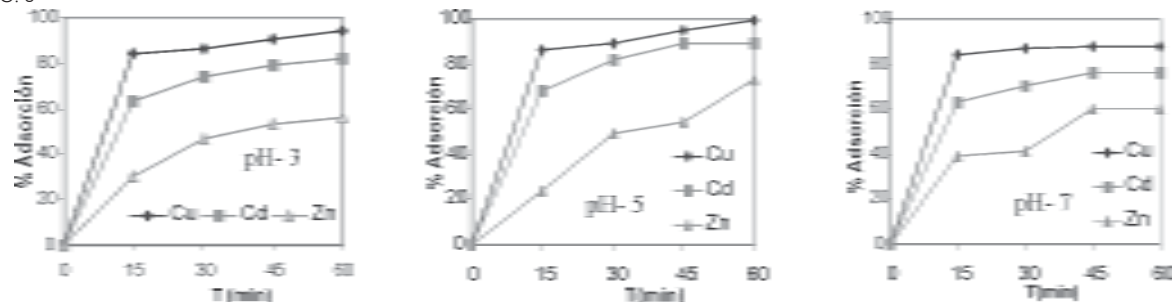
Adsorción de los iones metálicos por la quitina (DA 88%) a pH 3, 5 y 7 y diferentes tiempos de agitación

FIG. 2



Adsorción de los iones metálicos por la quitosana (DD 63.5%) a pH 3, 5 y 7 y diferentes tiempos de agitación.

FIG. 3



Adsorción de los iones metálicos por Complejo de Quitina-Proteína (CQP) a pH 3, 5 y 7 y diferentes tiempos de agitación.

Estos resultados son muy promisorios, por lo que se debe continuar profundizando en la interacción de este producto en las plantas, para poder dilucidar cuál es el mecanismo mediante el cual se puede disminuir el efecto de los metales pesados en las plantas y establecer una metodología para el secuestro de los iones, a partir del conocimiento de la factibilidad de la utilización de diferentes derivados de quitosanas y de esta forma contar con una vía para la fitoremediación de plantas cultivadas en un medio con altos niveles de metales pesados, utilizando productos ecológicamente inocuos. (Marrero, 2005; Heng- Wei, et al., 2004).

El uso de productos biodegradables e inocuos en el control de organismos nocivos constituye una alternativa viable y segura para el mantenimiento de una agricultura rentable y sostenible (Scouras y Mavraganitsipidou, 2001). El efecto del complejo quitosana- Cu²⁺ a las concentraciones de 50 mg/mL y 150 mg/mL sobre los hongos Piricularia orizae y Phytophthora parasítica se muestran en la tabla 1.

En todos los ensayos realizados se puede observar que los extractos no inhibieron totalmente el crecimiento micelial de los hongos estudiados, siendo el de mejor comportamiento a la concentración de 150 mg/ mL, aunque no existen diferencias significativas entre los complejos a ambas concentraciones; encontrándose que los complejos tuvieron su mayor inhibición del crecimiento micelial frente a Phytophthora parasítica donde este hongo creció solamente 3 Cm a ambas concentraciones, Alcala *et al.* (2001) reportaron la acción de complejos de iones metálicos con O. Santune con buenos resultados en el control de Phytophthra infestans en siembras de papa en el estado de Lara. Es de destacar que en el caso de la esporulación no se encontraron diferencias significativas en ninguno de los tratamientos.

Trat.	Piricularia orizae			Phytophthora parasítica		
	Días			Días		
	3	5	7	3	5	7
Control	3.2	6	9	2	6.2	8
50 mg/ mL	3	5.1	6	1.4	3.8	3
70 mg/ mL	3	5.3	6.5	1.6	3.6	3.8

TABLA 1.
Crecimiento micelial (expresado en Cm) de los hongos Piricularia orizae y Phytophthora parasítica frente a los complejos de quitosana con el ion Cu²⁺ a diferentes concentraciones.

Conclusiones

- Todos los materiales quitinosos mostraron gran capacidad de adsorción de los iones metálicos, siendo los de mayor adsorción la quitosana y el Complejo quitina- proteína.
- La mayor capacidad de adsorción se obtuvo para el ion Cu²⁺, siendo el pH 5 el más adecuado para la adsorción de este ion con cualquiera de los materiales quitinosos utilizados.
- El complejo quitosana- Cu²⁺ presenta efecto inhibidor del crecimiento micelial de los hongos fitopatógenos estudiados. 

Referencias

- MUZZARELLI, R.A.A (1977) *Chitin*, Pergamon Press, Oxford.
- REYNALDO, INÉS, CARTAYA, O., Y UTRIA, E. (2002) Los metales pesados una amenaza para la vida *Agricultura Orgánica*, 3.
- JAAFARI, K.; ELMALEH, S.; COMA, J. AND BENKHOUIJA, K. (2001) Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross- linked chitosan. *Water*, 27(1) 9- 14
- STEENKAMP, G. C.; NUMEIER, A.; KRIEG, H.M. AND KEIZER, K. (2000) Centrifugal casting of ceramic membrane tubes and the coating with chitosan. *Sep. and Purif. Techn. Submitted*. 28 A 356- 360.
- KAMINSK, W. AND MODRZEJEWSKAZ, Z. (1997) Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions. *Sep. Sci. Technol.* 32 (16) 2659- 2668.
- SCHMUHL, R. KRIEG, H.M. AND KEIZER, K. (2001) Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water*, 27(1) 1-9, 2001.
- TSAIH, M.L. AND CHEN, R.H. (1997) Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 20, 233- 240.
- ALCALA, D. /ET AL./ (2001) Presencia de cepas del hongo Phytophthora infestans (Mont) de Bary resistentes a metalaxil en siembras de papa del estado Lara. *Agronomía Tropical*. 35(1-3): 43-55.
- SCOURAS, Z.G. AND MAVRAGANITSIPIDOU, P. (2001) Insecticidal and genotoxic activities of oregano essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001, 46:3 p. 1111-1115.

10. MARRERO, ORAIMA

(2005) Efecto de productos naturales en plantas de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill. Var. Amalia) crecidas en un medio contaminado con cobre. Tesis en opción al título de ingeniero agrónomo. UNAH.

11. HENG- WEI, W; PETRISOR, I.; HSUAN- TING, L.; DAEIK, K AND TECH FU, Y.

(2004) Copper adsorption chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ soil decontamination. Carbohydrate polymer 55, 249- 254.

O. Cartaya¹, M. A. Ramírez¹, C. Peniche², Inés Reynaldo¹

¹Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas,

²Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana.