

QUITINA Y QUITOSANO. NUEVOS MATERIALES TEXTILES

J. Gacén* e I. Gacén**

0.1. Resumen

Se describen la quitina y el quitosano que a partir de ella se obtiene, así como las fuentes de las que proceden. Se trata de polímeros naturales transformables en fibras, con campos de aplicación muy interesantes en bioquímica, medicina, farmacia, ciencias de los alimentos, etc.

Palabras clave: Fibras químicas, polímero natural, quitina, quitosano, aplicaciones.

0.2. Summary. CHITIN AND CHITOSANE. NEW TEXTILE MATERIALS

Chitin and its derivative chitosane are described as well as their sources. They are natural polymers transformables into fibres with wide application fields in biochemistry, medicine, pharmacy, food technology, etc.

Key words: Man-made fibres, natural polymer, chitin, chitosane, applications.

0.3. Résumé. CHITINE ET CHITOSANE. NOUVELLES MATIERES TEXTILES

Description de la chitine et du chitosane, tiré de la première, ainsi que de leurs origines. Il s'agit de polymères naturels, transformables en fibres, qui ont des champs d'application très intéressants en biochimie, médecine, pharmacie, sciences des aliments, etc.

Mots clé : Fibras químicas, polímero natural, chitine, chitosane, aplicaciones.

1. INTRODUCCION

La quitina y el quitosano que de ella se obtiene son polímeros naturales y constituyen recursos naturales renovables. Su interés científico es cada vez mayor por ser cada vez más amplios sus posibles campos de aplicación, tales como los relacionados con la química, bioquímica, farmacología, ciencia de los alimentos, ciencia macromolecular¹⁾.

Posibilidades tales como su biodegradabilidad, biocompatibilidad, fácil modificación química, curación de heridas y una estructura polieciónica (quitosano), asociada a una excelente capacidad de formación de quelatos, han generado y generan un voluminoso trabajo de investigación.

2. QUITINA

La quitina es el polímero natural más abundante después de la celulosa. Fue descubierta en 1811 por Bracconot²⁾ al aislar un material nitrogenado en sus estudios sobre la química de los hongos. Rouget³⁾ descubrió en 1859 que el tratamiento de la quitina con una solución concentrada de hidróxido potásico a ebullición la modificaba transformándola en un compuesto soluble en soluciones de ácidos diluidos, más tarde designado como quitosano por Hoppe-Seiler.

La quitina es un poli-(1,4)-2-acetamida-2-deoxi-β-D-glucosa y el quitosano su forma desacetilada, el poli-(1,4)-2-amino-2-deoxi-β-D-glucosa (Fig. 1 y 2).

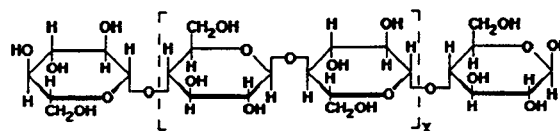


FIGURA 1: Celulosa

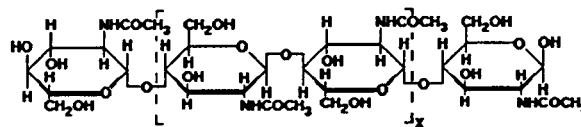


FIGURA 2: Quitina

La quitina y el quitosano son químicamente similares a la celulosa (Fig. 3), de la que difieren en que el grupo hidroxilo del C-2 de la unidad de anhidroglucosa ha sido sustituido por un grupo acetamido (quitina) o amino (quitosano). El tratamiento alcalino aplicado por Rouget a la quitina

* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad de Polímeros Textiles en la E.T.S.I.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de "Polímeros Textiles" del INTEXTER (U.P.C.).

** Isabel Gacén Esbec, Licenciada en Ciencias Químicas.

producía su desacetilización y la sustitución del grupo acetamida por el grupo amino.

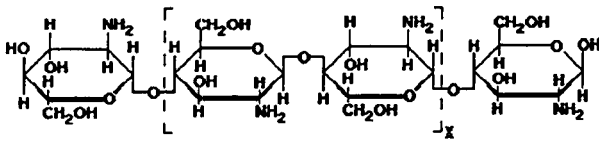


FIGURA 3: Quitosano

La quitina es insoluble en agua, disolventes orgánicos y también en álcalis y ácidos diluidos. Su insolubilidad retrasó su estudio y no fue hasta la década de los 70 cuando se descubrió que se podía disolver en N,N'-dimetilacetamida con un 5% de cloruro de litio. Otros disolventes citados son el ácido fórmico, ácido metanolsulfónico, exafluoropropanol y una mezcla de 1,2-dicloroetano y ácido tricloroacético (35/65)^{4,5}.

La transformación de la quitina en quitosano modifica sustancialmente sus propiedades, de modo que éste es fácilmente soluble en soluciones acuosas de la mayor parte de los ácidos orgánicos e inorgánicos (pH < 6,5). El quitosano es también mucho más reactivo que la quitina, ya que sus grupos amino pueden ser acilados, alcoholados y reaccionar con las bases de Schiff.

Las cadenas de quitina se agrupan formando una red de fibrillas altamente cristalinas inmersas en una matriz amorfa de polisacáridos o de proteínas. Puede presentarse bajo diferentes formas (α,β,γ) de las que la alfa es la más estable y la más frecuente de la naturaleza. Las microfibrillas de quitina son similares a las de celulosa.

El grado de acetilación es uno de los parámetros estructurales más importantes de la quitina y del quitosano. La quitina pura (100 % acetilada) y el quitosano (100 % desacetilado) son productos que apenas se presentan como tales. Es por ello frecuente referirse a la quitina como producto en el que la mayoría de los grupos amino están libres. Se ha señalado que el quitosano comercialmente disponible contiene un 15-20 % de grupos acetilados.

Por la gran diferencia de propiedades entre los grupos aminos y acetamido, el grado de acetilación de estos polímeros puede ser determinado a través de una gran variedad de métodos químicos y físicos (titrimetría, espectroscopia de infrarrojo, análisis elemental, termogravimetría, etc.).

La tabla 1 contiene algunas características de la quitina y del quitosano⁴.

TABLA 1

Parámetros de la quitina y del quitosano

PARAMETRO	QUITINA	QUITOSANO
Peso molecular		
Producto natural	10 ⁶	
Producto comercial	3-5 x 10 ⁵	1-3 x 10 ⁵
Grado de desacetilación (%)	10	80-90
Contenido de nitrógeno (%)	6-7	7-8, 4
Contenido de humedad (%)	2-10	2-10

El quitosano es mucho más reactivo que la quitina. Puede ser definido como una poliamina lineal de alto peso molecular con grupos amino e hidroxilo reactivos. Se comporta como un polielectrolito catiónico y por debajo de pH 6,5 presenta una alta densidad de carga, se adhiere fácilmente a las superficies negativamente cargadas y puede formar quelatos con iones metálicos. Esta propiedad ha sido muy utilizada en el tratamiento de aguas residuales por permitir la separación de muchos iones metálicos tóxicos. Después de un tratamiento de 40 minutos las fibras de quitosano contienen hasta un 7,65 % de Cu (II). También se ha observado que la resistencia

de las fibras aumenta apreciablemente tras la absorción de iones metálicos⁷.

El quitosano se caracteriza biológicamente por su biocompatibilidad (polímero natural no tóxico, biodegradable a los componentes normales del cuerpo) y por su bioactividad (aceleración del curado de las heridas, disminución del colesterol, estimulante del sistema inmune).

Como material formador de fibras es interesante señalar que posee similar afinidad por los colorantes que la celulosa. Ello se ha comprobado en lo referente a los colorantes directos.

3. FUENTES DE QUITINA Y QUITOSANO

La quitina se halla en muchas especies de animales y plantas inferiores en los que actúa como refuerzo de las células. Se localiza sobre todo en la pared celular de los hongos o mohos, levaduras y exoesqueletos de invertebrados como cangrejos, gambas e insectos.

La quitina comercial se obtiene principalmente de las cáscaras de los crustáceos, disponibles en grandes cantidades como desperdicios en las factorías de procesado de mariscos. Japón produce 700 t/año de quitina y U.S.A. 300 t/año⁸⁾. También Francia y China preparan quitina de sus cada vez más importantes industrias marisqueras⁹⁾.

La quitina es después de la celulosa el polímero natural más abundante y sus recursos naturales se han estimado en 150.000 t/año⁸⁾. La quitina procedente de las cáscaras de los crustáceos abunda a lo largo de todo el año, ya que su recolección no sólo se limita a una sola época o estación.

La quitina de la cáscara de las gambas se presenta como un material compuesto asociado con proteínas y carbonato cálcico. Su composición cuantitativa es la que se indica:

Carbonato cálcico	40-50 %
Proteínas	30-40 %
Quitina	15-20 %
Pigmentos	trazas

Otra fuente de información se refiere a un contenido de 14-35 % de quitina⁸⁾.

El quitosano no se presenta como tal en la naturaleza. Suele obtenerse por desacetilación de la quitina en soluciones alcalinas concentradas. Como se ha señalado más arriba, sólo difieren en que el C-2 de aquella presenta una sustitución acetamida y el de éste una sustitución amino. Tan posible es el paso de quitina a quitosano por desacetilación como la reversión de éste a quitina por acetilación.

El aislamiento de la quitina de la cáscara de las gambas requiere tratamientos de desmineralización (HCl 1M; 12 h y temperatura ambiente) y desproteínación (NaOH, 1M; 4 h, 90 °C). La desacetilación de la quitina para transformarla en quitosano se realiza tratándola con NaOH del 50 % durante 1-3 horas a 110-130 °C. Un proceso más reciente permite obtener un quitosano con un 99 % de desacetilación, para lo cual se procede a dos o más lavados intermedios durante el tratamiento alcalino.

El tratamiento alcalino acorta las cadenas macromoleculares. Para disminuir el ataque pueden incorporarse al baño productos como tiofenol o borohidruro sódico. El acortamiento de la cadena

disminuye también cuando la desacetilación se realiza en atmósfera inerte. Para disminuir la degradación del polímero se recomienda también aplicar el tratamiento alcalino a una temperatura lo más baja posible.

Por otra parte, es posible "abrir" la estructura fina de la quitina mediante un tratamiento térmico a efectos de aumentar su reactividad. De este modo se puede convertir la quitina en quitosano en 1 h a 100 °C.

El quitosano obtenido tiene un peso molecular no superior a 5×10^5 y su grado de polimerización máximo teórico es el de la quitina de la cual procede. El rendimiento de quitosano (80 % desacetilación) es del 10 % sobre el peso de la cáscara de las gambas. Su precio oscila entre 10 y 40 dólares U.S.A., en función de su calidad y se espera un importante descenso a medida que aumente la capacidad de producción⁸⁾.

4. PREPARACION DE FIBRAS DE QUITINA Y QUITOSANO

El primer intento preparar fibras de quitina se debe a Kunike en 1926, partiendo de una disolución del 6-10 % de quitina en una solución concentrada de ácido sulfúrico en frío. De este modo se obtuvieron fibras de 25 cN/tex.

Entre 1926 y 1939 se realizaron otros estudios utilizando como disolventes de la quitina ácido clorhídrico o una solución acuosa de tiocianato sódico. También se procedió a la modificación de la quitina en xantato y ácido tricloroacético del 40 % como disolvente.

El éxito de las fibras sintéticas preparadas por primera vez en los últimos años de la década del 30 desvió el interés de la quitina como material formador de fibras e, indirectamente, los estudios teóricos correspondientes. No obstante, entre 1977 y 1986 se realizaron nuevos estudios. Partiendo de una disolución de quitina en 40 % de hidrato de cloral se obtuvieron fibras de una tenacidad de 45 cN/tex. Otros disolventes utilizados fueron el ácido fórmico o mezclas dimetilacetamida/cloruro de litio. También en este periodo se procedió a la modificación de la quitina en xantato.

Más tardíos fueron los estudios de preparación de fibras de quitosano a pesar de que este polímero es mucho más soluble que la quitina. Mitsubishi patentó en 1980 métodos de preparación basados en la disolución del quitosano en ácido acético del 0,5 o del 1 %.

Las primeras fibras se prepararon por extrusión de una solución de quitosano (3 %) en ácido acético acuoso del 0,5 % en un baño de 5 % de hidróxido sódico acuoso. De este modo resultaron fibras con una tenacidad de 22 cN/tex y una elongación del 10,8 %. Las patentes de Fuji Spinning en 1984 se refieren al ácido dicloroacético o a una

mezcla urea-ácido acético como disolvente. Tokura y East han recurrido también a disoluciones del polímero en ácido acético del 2-4 %, con fibras con tenacidades de hasta 25 cN/tex. Como baños de coagulación se han utilizado soluciones acuosas de laurilsulfato sódico y soluciones alcalinas conteniendo $\text{Cu Co}_3\text{-NH}_4\text{ OH}$ en cuyo caso las fibras obtenidas contienen iones Cu (II) quelatados. También se ha citado la presencia de iones calcio en el baño de la coagulación¹⁰⁾.

Más recientemente ha sido descrita la preparación por Du Pont de fibras de acetato/formiato de quitosano con tenacidades de 55 cN/tex y módulo de 1350 cN/tex. La quitina aislada según el método descrito en la patente correspondiente se disuelve a 24 °C en una mezcla ácido tricloroacético/diclorometano (60/40, w/w) de manera que resulta una disolución con un contenido del 13,5 % de sólidos. La hilatura se realiza según el proceso seco-húmedo ya que la solución extruidas, tras un recorrido en aire de sólo 1,25 cm, se sumerge en un baño de metanol a 0 °C. Las propiedades de las fibras obtenidas dependen de la relación acetato/formiato. Con fibras en torno a 18 dtex ha resultado una tenacidad de 12 cN/tex, una elongación del 2,6 % y un módulo de 1000 cN/tex para un grado de sustitución 1,0/0 acetato/formiato. Cuando la sustitución es 0,4 acetato/1,4 formiato se han obtenido fibras con tenacidad de 65 cN/tex, 6,8 % de elongación y 1760 cN/tex de módulo¹¹⁾.

East y Qin descubrieron recientemente¹²⁾ que se pueden obtener fibras de quitina procediendo a la acetilación de fibras de quitosano. Esta vía indirecta parece simplificar el proceso pues el quitosano se disuelve fácilmente en una solución acuosa del 2 % de ácido acético y las fibras resultantes pueden ser fácilmente acetiladas. Las fibras acetiladas poseen mayor resistencia en seco y en húmedo, pero carecen de la capacidad de formación de quelatos que tienen las fibras de quitosano originales¹³⁾.

5. APLICACIONES POTENCIALES

La quitina y el quitosano pueden ser potencialmente aplicados en la fabricación y utilización como fibras y en lo que se puede clasificar como usos diversos⁴⁾.

Las fibras de quitina y quitosano son biocompatibles y no producen reacciones alérgicas. Ello recomienda su uso en suturas quirúrgicas que no deben ser retiradas después de que se ha curado la herida.

También se pueden usar para eliminar el olor a cloro del agua y por tanto en la filtración del agua del grifo.

Materiales compuestos a base de fibras celulósicas con un 2 % de quitosano son biodegradables y totalmente descompuestos por los microorganismos del suelo tras estar enterrados

durante 3 meses a una profundidad de 5 cm.

Las cáscaras de los cangrejos y los residuos de hongos han sido usados como agentes que favorecen el curado de las heridas desde hace mucho tiempo y en muchas partes del mundo. Su modo de actuación puede permanecer oculto cubierto bajo el velo de un misterio medieval; no obstante la ciencia moderna ha demostrado que los vendajes a base de fibras de quitina o de quitosano pueden acelerar el curado de las heridas hasta un 75 %¹³⁾ a causa de

- a) una controlada liberación de N-acetilglucosamina o glucosamina, vía degradación enzimática,
- b) la estructura micropolisacárida del colágeno,
- c) la inhibición de la fibroplasia y generación de tejido selectivo,
- d) la estimulación de los componentes inflamatorios del curado de las heridas.

Las propiedades curativas de la quitina y del quitosano son de la mayor importancia para su empleo en el campo médico en aplicaciones como aceleración del curado de las heridas, curación de las quemaduras, dermatología, agentes antiparásito, soportes farmacéuticos biodegradables, agentes bacteriológicos, anticoagulantes de la sangre, etc... A estas propiedades se suman otras de las que son consecuencia de las anteriores como biocompatibilidad, biodegradabilidad y tratarse de polímeros naturales no tóxicos. También se sabe que en contacto con heridas humanas la quitina y el quitosano no presentan propiedades hemostáticas y reducen las señales del tejido cicatrizante.

Las suturas de quitina se mantienen en la bilis, urina y juego pancreático, al contrario de lo que sucede con otras suturas absorbibles. Con fibras de estos polímeros se fabrican telas no tejidas y tejidos de punto con las que se elaboran vendajes que son cada vez más apreciados en la industria de los vendajes de alta tecnología como material potencial para una nueva generación de vendajes de altas prestaciones. Por otra parte, su gran capacidad de quelatación permite la posibilidad de incorporar iones metálicos beneficiosos para la curación de las heridas, con lo que se puede mejorar todavía más las prestaciones de estos vendajes.

En el apartado de aplicaciones varias se pueden citar las relacionadas con la clasificación y purificación del agua y bebidas, fabricación de papel, medicina y farmacia, biotecnología, agricultura, industria de la alimentación, cuidado de la piel y del cabello e industria textil.

La presencia de un grupo amino en casi todas las unidades de anhidridoglucosa del quitosano le comunica una gran capacidad para coagular sustancias coloidales tales como los materiales proteínicos. Su empleo permite aumentar la acción de los coagulantes inorgánicos convencionales (alumbres), permitiendo rebajar la proporción de éstos habitualmente necesarios. El quitosano puede ser también utilizado, por su excelente capacidad quelatante, para detoxificar restos o desperdicios peligrosos.

La utilización del quitosano en la industria papelera permite fabricar papel con mayor resistencia en seco y en húmedo y una superficie más suave que facilita la impresión.

Las aplicaciones en medicina y farmacia están relacionadas con las citadas en el caso de fibras de quitina y de quitosano. Cuando se utiliza como soporte liberador de medicamentos, el quitosano se caracteriza por su gran biocompatibilidad y por poder ser absorbido totalmente in vivo. Por su capacidad de intercambio iónico, el quitosano disminuye apreciablemente el nivel de colesterol de la sangre, de modo similar a como lo hace la colestiramina. Por otra parte se ha estudiado el empleo de membranas de quitosano en el transporte de iones, diálisis de la sangre y liberación controlada de medicamentos.

En el campo de la biotecnología, el quitosano ha sido utilizado para inmovilizar células microbianas que contienen enzimas útiles y para inmovilizar enzimas directamente. También se han empleado en la preparación de columnas de cromatografía de gran afinidad para la separación y purificación de proteínas.

El quitosano ha sido utilizado o estudiado como recubrimiento de los granos de trigo y como regulador del crecimiento de la planta de arroz, soja y cebollas, con rendimientos superiores en un 20-40 % y a veces doblados.

El quitosano se ha empleado en la industria de la alimentación para prevenir la turbidez y como

conservante de los jugos de frutas. Sus aplicaciones en el cuidado de la piel y del cabello son consecuencia de que es un excelente humectante y de su carácter catiónico. En la industria textil se ha aplicado para aumentar la solidez de las tinturas, para aumentar la resistencia de las fibras y para comunicar propiedades antiestáticas a las fibras sintéticas.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Qin; Textile Horizons, p. 19, Diciembre (1994)
2. Braconnot; Ann. Ch. Phys., Vol. 79, 1.811, p. 265.
3. Rouget; Cop. Rend., Vol. 48, 1.859, p. 792.
4. Van Luyen y Roszbach; Technical Textiles, Vol. 35, p. E 19 marzo (1992).
5. Hirano, en Enciclopedia de Química Industrial Ullman, Vol. A6, Weinheim (1986).
6. Muzarelli; Chitin, Pergamon Press, New York, (1977).
7. Qin, J. Applied Polymer Sc., Vol. 49, p. 727 (1993).
8. Allan, Fox y Kong, Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan, MIT Sea Grant Program Report MITSG 78-7 (1978).
9. Dubrana; Science aet vie 5, p. 104 (1991).
10. Struszczy, Urbanowsky y Niekrascewicz; Textile Month, p. 30, Enero (1993).
11. High Performance Textiles, p.1, Diciembre (1992).
12. East y Qin; J. Applied Polym. Sei, Vol. 50, p. 1.773, (1993).
13. Balassa y Prudden; Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan, MIT (1978).

Trabajo recibido en: 1996.11.30.

Aceptado en: 1996.12.09.