

POLÍMEROS NATURALES RECOLECTORES DE IONES METÁLICOS

Omar Cartaya¹, Carlos Peniche², Inés Reynaldo¹

1) Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas. Carretera Tapaste- San José km 3½, CP 32700, San José de las Lajas, Provincia Habana, Cuba. Correo electrónico: ocartaya@inca.edu.cu

2) Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana. Avenida Universidad entre G y Ronda, CP 10600, Caja Postal 6130, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: Abril de 2008; Aceptado: Diciembre 2008

RESUMEN

Uno de los problemas más acuciantes que presenta actualmente la humanidad es la contaminación del medio ambiente producida por la actividad industrial. Especial interés reviste la contaminación de los suelos y agua, por las consecuencias negativas que causan a la actividad agrícola, principal fuente de generación de alimentos. En el presente trabajo se señalan los efectos de los suelos contaminados con iones metálicos sobre las plantas y la necesidad de encontrar estrategias para eliminar esta afectación. Una posible y promisoría vía podría ser la captación de estos iones metálicos contaminantes con polímeros quelatantes. Se revisan aquí las principales características químicas y métodos de obtención del quitosano y la pectina, dos polímeros naturales quelatantes potencialmente aplicables para la descontaminación de suelos, así como sus principales características en relación con los metales pesados. Estos polisacáridos son capaces de secuestrar iones metálicos pesados, por lo que su empleo en el tratamiento de suelos contaminados puede resultar una vía promisoría para evitar el efecto dañino de los iones metálicos sobre las plantas

Palabras clave: quitosano, pectina, oligogalacturónidos, metales pesados, biorremediación

SUMMARY

One of the most pressing problems that present the humanity at the moment is the contamination of the environment taken place by the industrial activity. Special interest had the contamination of the floors and water, for the negative consequences that cause to the activity agricultural, main source of generation of foods. Presently work the effects of the polluted floors are pointed out with metallic ions about the plants and the necessity of finding strategies to eliminate this affectation. A possible and promissory route it could be the reception of these ions metallic pollutants with polymers chelatates. They are revised the main ones here characteristic chemical and methods of obtaining of the chitosan and the pectin, two polymers natural chelates potentially applicable for the decontamination of floors, as well as their main ones characteristic in connection with the heavy metals. These polysaccharides are able to kidnap heavy metallic ions,

for what its employment in the treatment of polluted floors can be a promissory road to avoid the harmful effect of the metallic ions on the plants.

Key words: chitosan, pectin, oligogalacturonides, metallic ions, biorremediation

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años a nivel mundial se ha incrementado considerablemente la preocupación por la presencia de los compuestos químicos en el ambiente. Su amplia distribución procedente de la actividad antropogénica ha elevado los efectos potencialmente dañinos sobre los sistemas ecológicos y el ambiente, los cuales sostienen el beneficio humano. Esto ha motivado el interés de los investigadores por encontrar vías para su erradicación. Entre los estudios realizados en esta dirección se encuentran los dirigidos a la caracterización de las propiedades físicas y químicas de los polímeros naturales para su aplicación en la extracción, concentración y separación de iones metálicos; principalmente en las industrias que generan contaminantes metálicos en sus soluciones residuales. Estos polímeros se pueden obtener mediante procesos relativamente sencillos y por su origen natural, no son dañinos al medio ambiente [1]. Otra propiedad atractiva de los polímeros naturales es que poseen un gran número de grupos funcionales, lo que les permite extraer fácilmente al metal por adsorción química o física [2,3]. Entre estos polímeros se encuentran el ácido poligalacturónico, la quitina, el quitosano y sus derivados. En este trabajo se pretende estudiar las propiedades de estos materiales en su relación con los metales pesados y su posible uso en la descontaminación de suelos.

2. EFECTOS DE LOS IONES METÁLICOS EN LAS PLANTAS

En el medio agrícola, en particular en el suelo, la mayor fuente de contaminación la constituyen los metales pesados, los que pueden provenir de la aplicación sucesiva y masiva de los pesticidas y fertilizantes químicos, o el aprovechamiento de las aguas residuales y los residuos urbanos e industriales.

La gran disponibilidad de los metales pesados en el suelo induce en las plantas un estrés iónico claramente distinguible del estrés salino, debido a que ellos afectan el crecimiento, no por una disminución del potencial osmótico del sustrato sino por su propia toxicidad, que se manifiesta a concentraciones relativamente bajas (10^{-3} mol/L o más bajas).

Teniendo en cuenta el amplio concepto de la definición, existen alrededor de 65 elementos que se consideran metales pesados. De ellos, algunos tiene un papel fisiológicamente importante en las células vegetales, entre los que se incluyen los siguientes:

Co, Cu, Fe, Ni, Mo, Mn, Cd y Zn [4].

De lo descrito anteriormente, se hace evidente que los mecanismos de toxicidad de los diferentes iones metálicos pueden ser tan diversos como sus propiedades químicas, especialmente la valencia, el radio iónico y la capacidad para formar complejos metal-orgánicos. Sin embargo, un exceso de estos iones metálicos o quelatos de metal soluble pueden inducir en las plantas una serie de alteraciones bioquímicas y fisiológicas las cuales presentan algunas características comunes.

Las especies vegetales que son endémicas de suelos metalíferos son tolerantes a la toxicidad por metales pesados. Estas utilizan la estrategia de absorber gran cantidad de metales pesados y lo transfieren y acumulan en las partes aéreas, por lo que se denominan plantas hiper-acumuladoras cuando son capaces de acumular cantidades más de 100 veces mayores que las especies normales. Estas especies han atraído mucho interés recientemente, ya que por su capacidad potencial para extraer grandes cantidades de metales pesados de los suelos, han sido utilizadas para fines de fitorremediación [5, 6].

Lógicamente, el tipo y la composición del suelo, las características de las sustancias orgánicas e inorgánicas y su poder quelante, el valor y márgenes de pH, el estado redox y la selección química, así como las interacciones suelo-planta de la rizosfera ocupan un lugar central en las relaciones de disponibilidad, toxicidad y respuestas de las plantas al estrés por metales.

No todos los órganos de la planta tienen la misma significación en la acumulación de los metales pesados. Normalmente, la raíz es el órgano prioritario de entrada y de acumulación y aunque la longitud de la raíz es ampliamente ubicada para evaluar la tolerancia de las plantas a los metales pesados, las causas de la disminución en la elongación de la raíz y sus consecuencias para la planta completa aún no están totalmente dilucidadas.

La detección del mecanismo primario de la inhibición del crecimiento radical es muy difícil. La raíz no crece como una unidad ya que los tejidos individuales crecen y ellos lo hacen en una gran extensión independientemente uno de otro. Por otro lado, como los iones presentan un patrón de distribución irregular dentro de los diferentes tejidos radicales, pueden existir diferentes efectos tóxicos y diferentes tipos de daño dentro de estos tejidos.

La toxicidad metálica no sólo afecta la longitud de la raíz primaria, sino que cambia la arquitectura del sistema radical completo, de forma tal que se ha visto que la formación de raíces laterales es promovida por niveles tóxicos de Al, Pb, Cu, Zn, Cd o Cr, lo que provoca más densidad y compactación del sistema radical; por lo que generalmente un aumento en la

densidad de los pelos radicales indica que la toxicidad altera el balance hormonal de las raíces [7]. Uno de los metales que más se ha estudiado en sus efectos sobre el crecimiento de la raíz es el Al. En tal sentido se ha planteado que una dosis de 0,05 mol/ L altera dramáticamente la orientación de los microtúbulos en una población de células localizadas en el protodermo y en las dos capas más externas de la corteza [8]. Estos cambios en los microtúbulos traen como consecuencia cambios del plano de división de transversal a longitudinal, produciendo células hijas colocadas cara a cara en vez de una debajo de la otra.

En nuestro trabajo utilizando estas dosis se ha demostrado que el aluminio provoca a raíces de arroz un incremento en el número de las raíces adventicias, a la vez que disminuye la longitud de la raíz. Además provoca un engrosamiento radicular a nivel de la zona de transición modificando el número de vasos xilemáticos y su diámetro en relación inversa trayendo como consecuencia cambios a nivel histológico; lo cual se demuestra en la estructura de las paredes celulares, así como en la orientación de los planos de división.

Dentro de los parámetros del suelo que afectan la disponibilidad de los metales pesados, el pH es considerado como uno de los factores que más influyen en los niveles de los elementos metálicos detectados en las plantas. Así, *Tsakelidou* [9] encontraron una correlación negativa entre el pH del suelo con el contenido de Al, Mn y Fe en plantas de maíz. La concentración de Cd en los tejidos vegetales generalmente disminuye con el incremento del pH del suelo. Esta relación inversa entre el pH del suelo y la absorción de Cd ha sido bien establecida por numerosos autores [10, 11].

También las diferentes especies de plantas difieren ampliamente en su capacidad para absorber y tolerar los metales. Por ejemplo la lechuga, la espinaca, el perejil y la calabaza acumulan más Cd que el maíz y los tubérculos de papa [12].

A pesar de la extrema toxicidad que los metales pesados provocan en las plantas, estas tienen la capacidad de adaptarse a suelos ricos en metales a través de la selección natural [13]. La complejidad en el grado de resistencia y en los modelos de comportamiento de las plantas ante la toxicidad por los metales es indicativo de la diversidad de estrategias de protección que han desarrollado como pueden ser: que la planta evita o excluye al metal y que la planta tolera al metal [14].

3. EL QUITOSANO

El quitosano es un biopolímero lineal constituido por unidades de D(+)-glucosamina unidas entre sí por enlaces $\beta(1,4)$. Oficialmente el quitosano es nombrada por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como: poli(2-amino-2-desoxi- β -D-

glucopiranosas). La masa molar de este polímero natural puede variar en el orden de 10.000 hasta el orden de los millones de g/mol [15].

El quitosano en estado natural se encuentra en bajas concentraciones, formando parte de la pared celular de un limitado grupo de hongos en la naturaleza, como *Fusarium solana*, *Rhizopus Oryzae* hongos del orden de los mucorales [16, 18] y es además un importante componente en la pared celular de hongos filamentosos de la clase *Zygomycetos*.

Este polisacárido se obtiene fundamentalmente mediante desacetilación de la quitina (véase la Figura 1), polímero de origen natural de amplia distribución en la naturaleza, presente en los exoesqueletos de artrópodos, zooplancton marinos, formando parte de la pared celular de algunas familias de hongos y levaduras así como en las alas y cutículas de algunas especies de insectos [19, 20].

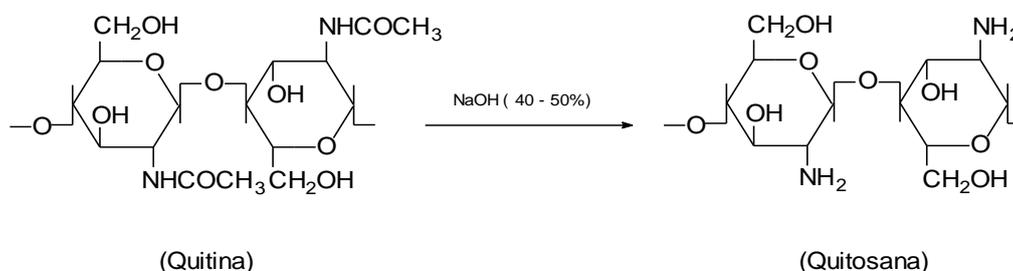


Figura 1. Representación esquemática de la reacción de desacetilación de la quitina para obtener quitosano.

Ante la limitada presencia en forma natural del quitosano, en comparación con la quitina, es evidente la importancia que revisten los procesos de desacetilación de la quitina desarrollados para su obtención, los cuales se realizan generalmente en fase heterogénea, mediante el tratamiento de las partículas de quitina con solución concentrada de NaOH. Estos procesos de desacetilación también se pueden realizar en fase homogénea [21].

Generalmente, los quitosanos obtenidos no están totalmente desacetilados, por lo que en realidad lo que se produce es un copolímero lineal formado por unidades de D(+)-glucosamina y N-acetil-D(+)-glucosamina. Hasta hace poco era aceptado que estos grupos se encontraban distribuidos a lo largo de la cadena polimérica al azar o en bloques, en dependencia de que el método de obtención del biopolímero fuera homogéneo o heterogéneo, respectivamente [22]. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que los quitosanos presentan una distribución aleatoria de los residuos acetilados y desacetilados, independientemente de si la reacción se condujo de forma homogénea o heterogénea [23].

El grado de acetilación (GA) del quitosano resulta de gran importancia por ser un

factor muy influyente en sus propiedades y por tanto, en sus aplicaciones [24, 25].

En la literatura científica no existe un criterio único para discriminar quitinas de quitosanos. En ese sentido, la mayoría de los investigadores diferencian el quitosano y la quitina atendiendo a su solubilidad, ya que la que el quitosano se disuelve en ácido acético 0,1 mol/L mientras que la quitina no [26]. Otros basan su diferenciación en el grado de desacetilación del polisacárido en cuestión. Así, para algunos la quitina con más de un 50% de desacetilación se considera quitosano, mientras que otros la definen como tal cuando el GD es superior al 60%. Usualmente el grado de desacetilación de los quitosanos se encuentra comprendido entre 60-98% [27].

3.1. Propiedades del quitosano. El quitosano es un polímero lineal que presenta en su estructura grupos funcionales hidroxilo, amino y N-acetilamino, los que tienen la propiedad de formar puentes de hidrógeno intermoleculares que proporcionan una gran estabilidad al polímero, el cual presenta una alta temperatura de degradación de 170°C [28, 29].

El carácter hidrófilo e hidrófobo del quitosano, dado por los grupos amino y acetilamino, respectivamente, hacen que este polímero tenga diversas características según la proporción de unidades acetiladas (A) y desacetiladas (D) que conformen el copolímero.

Adicionalmente el quitosano tiene entre sus principales características, la de ser un polímero no tóxico, biocompatible, biodegradable, insoluble en agua y en soluciones alcalinas así como en disolventes orgánicos [30].

Los grupos amino libres presentes en la cadena polimérica, se protonan en medio ácido, resultando soluble el quitosano en la mayoría de los ácidos orgánicos acuosos como el acético, fórmico, tartárico y cítrico, entre otros [31].

Las características del quitosano dependen de su grado de acetilación, la distribución de los grupos acetilos, la cercanía de los grupos cargados y la masa molecular y su distribución.

El quitosano es un excelente formador de películas, membranas y cápsulas. El grado de acetilación del quitosano, el pH y la fuerza iónica del medio influyen sobre la flexibilidad de las cadenas y controlan el tamaño del poro, la fortaleza mecánica, y la permeabilidad de las membranas o cápsulas preparadas a partir de quitosanos. La modificación de la flexibilidad de las cadenas de los quitosanos pueden lograrse usando quitosanos con diferentes grados de desacetilación, o con soluciones con diferentes valores de pH y fuerza iónica [32].

El carácter básico del quitosano junto a otras propiedades de la misma, la capacidad para ser modificada químicamente a través de los grupos amino e hidroxilo y ser un producto

biodegradable y biocompatible, hacen de este biopolímero un producto con un amplio espectro de aplicaciones en distintas esferas de actividad, como en la rama agrícola, en biotecnología, medicina, en el tratamiento de aguas, la industria alimenticia, para la floculación y coagulación de proteínas, entre otros [33, 34].

La protonación de los grupos amino libres produce la especie cargada $-NH_3^+$ adquiriendo el polímero un comportamiento de policación, esto justifica muchas propiedades de los quitosanos tales como la capacidad de enlazarse a sustancias cargadas negativamente como las proteínas y colorantes; su comportamiento como floculante, su capacidad como adsorbente y su bioadhesividad [35, 36]. Por su naturaleza policationica, el quitosano ha sido usada para la complejación de proteínas ácidas en una variedad de fluidos biológicos, los cuales pueden ser manipulados con relativa facilidad [37].

El quitosano forma complejos polielectrolitos con polianiones por lo que se han estudiado los complejos polielectrolitos del quitosano con la carboximetilcelulosa, el alginato, la carragenina, las pectinas y el poli(ácido acrílico) [38-42]. Estos complejos se comportan como hidrogeles y encuentran aplicaciones como membranas para distintos propósitos, en sistemas de liberación de sustancias, y como en materiales con elevada capacidad de retención de agua, entre otros.

El quitosano ha sido aplicada con éxito en la agricultura por presentar efectos beneficiosos sobre las plantas, por inducir mecanismos de defensa en las mismas y presenta actividad antifúngica contra muchos hongos fitopatógenos. También exhibe actividad antiviral, bactericida, y nematocida. El quitosano aplicado al tratamiento de semillas da lugar a incremento en la germinación y mayor rendimiento en los cultivos [43].

La interacción de la quitosana con iones de metales de transición constituye una de las propiedades más estudiadas durante largo tiempo para este polisacárido. De forma general, la interacción del quitosano con los iones metálicos es un mecanismo complejo que implica la quelatación, el intercambio iónico y la adsorción [44]. El quitosano es un buen agente quelatante de iones metálicos y para ello requiere los grupos $-OH$ y $-O$ de los residuos de D-glucosamina como ligandos, y al menos 2 o más grupos aminos de una misma cadena para unirse a un mismo ión metálico [45]. Los grupos aminos libres del quitosano resultan mucho más efectivos para acomplejar los iones metálicos que los grupos acetilo de la quitina.

En la literatura está ampliamente recogido el uso del quitosano para remover trazas de metales como Cu(II), Pb(II), U(VI), Cr(II), Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Pd(II) y Hg(II) presentes en aguas contaminadas. En estos estudios el quitosano ha sido usada en

gran variedad de formas, las cuales incluyen cápsulas, películas y membranas [47].

Los grupos aminos de la quitina y quitosano son los mejores y más efectivos sitios para enlazar el metal, formando complejos estables por coordinación. Los electrones del nitrógeno presentes en los grupos aminos y acetilamino pueden establecer enlaces con los iones de los metales de transición. Algunos grupos hidroxilos en estos biopolímeros pueden actuar como grupos donantes, además los grupos hidroxilos desprotonados pueden estar involucrados en la coordinación con el ión metálico [48].

El quitosano no resulta un eficiente captador de iones metálicos pesados a pH ácido, ya que en medio ácido los grupos amino se encuentran protonados con la consecuente disolución del polímero. De esto se desprende que los mejores resultados se obtendrán a pH neutro o ligeramente básico [49].

Una forma de evitar su disolución del quitosano en un medio fuertemente ácido consiste en modificar estructural y funcionalmente el polisacárido mediante reacciones que den lugar a derivados insolubles que posean grupos funcionales con una fuerte capacidad de intercambiar y/o adsorber cationes de metales pesados [51].

Entre las diversas modificaciones que es posible realizar se encuentra la formación de sistemas interpenetrados y semi-interpenetrados mediante la polimerización en presencia de quitosano con monómeros tales como el ácido acrílico y el ácido itacónico que gracias a su estructura química, pueden potencialmente, mejorar la capacidad de quelatación de metales [52].

4. LOS OLIGOGALACTURÓNIDOS

Las pectinas son principalmente polisacáridos constituyentes de las plantas. Desde el punto de vista estructural se conoce que los polisacáridos pécticos son copolímeros distribuidos en bloques de dos tipos fundamentalmente [53]. Un bloque no ramificado, constituido por una cadena lineal de unidades de ácido anhidrogalacturónico unidas entre sí por enlaces del tipo $\alpha(1,4)$ y que son conocidos por homogalacturanos (HGA) y un bloque ramificado, donde una cadena lineal de homogalacturanos es interrumpida frecuentemente por unidades de β -L-ramnopiranosido enlazado por las posiciones 1-2, que quiebran la regularidad lineal del esqueleto. Muchos de estos residuos portan cadenas laterales de azúcares neutros. Estos polisacáridos son conocidos como ramnogalacturanos (RG), que en dependencia de su composición se clasifican como RGI o RGII [54] (Figura 2).

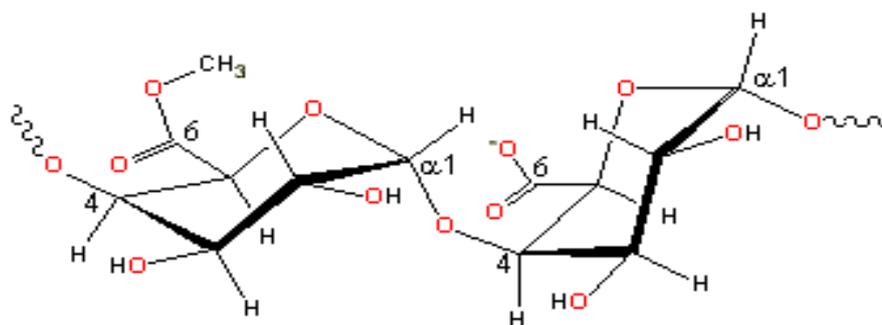


Figura 2. Estructura general de los rhamnogalacturanos (RG).

Los ácidos poligalacturónicos son polisacáridos gelificantes que constituyen una fracción homogénea de las pectinas que se localizan en la matriz extracelular de los tejidos suaves de las frutas, y normalmente exhiben un grado de esterificación variable. La mayoría de las estructuras consisten en residuos de ácidos poli- $\alpha(1-4)$ -galacturónico parcialmente metilados, pero con áreas parcialmente ramificadas de secciones alternadas de $\alpha(1-2)$ -L-ramnosil y $\alpha(1-4)$ -galacturonosil. Estas ramificaciones contienen en puntos de la mayoría de los lados neutrales de la cadena central, residuos como L-arabinosa y D-galactosa, pero también pueden contener otros residuos tales como D-xilosa, L-fucosa y ácido D-glucurónico [55].

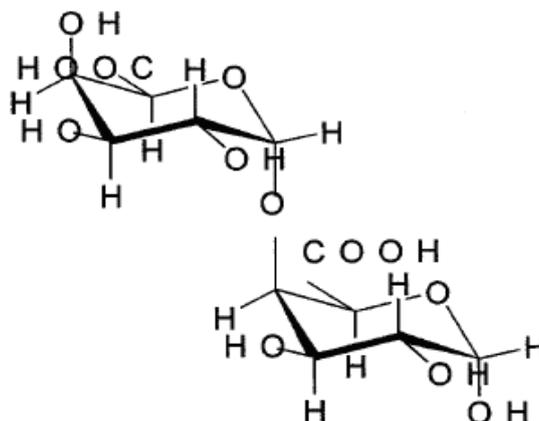


Figura 3. Estructura general de los oligogalacturónidos.

Los oligogalacturónidos son oligosacáridos lineales de unidades de ácido D-galacturónico unidos por enlaces del tipo $\alpha(1-4)$. El anillo piranosido del ácido D-galacturónico aparece en la conformación de silla 4C_1 correspondiente a su forma más estable. Los enlaces glicosídicos en los C-1 y C-4 están además en la posición axial-axial y el número de residuos de D-galacturonatos que contiene el oligosacárido define su grado de

polimerización [56]. La estructura molecular del oligosacárido se presenta a continuación (véase la Figura 3).

Los oligogalacturónidos pueden además presentarse en los tejidos vegetales en forma insaturada con un doble enlace entre los C-4 y C-5 del residuo terminal o en forma de oligogalacturónidos C-1 oxidados, en los que el residuo del extremo reductor es un ácido galactárico. Es frecuente que los residuos de ácido galacturónico se encuentren metilados determinando un mayor o menor grado de esterificación en la pectina. Los parámetros más importantes a considerar en la macromolécula son el grado de esterificación, grado de polimerización, la masa molecular, la acetilación, el contenido y lugar de unión de los azúcares neutros y la distribución de los sustituyentes no urónicos [57].

A escala industrial las materias primas más abundantes para la producción de pectinas son los residuos de la producción de jugos de manzana y la extracción de jugos de cítricos. El ácido galacturónico se obtiene por desmetoxilación básica o enzimática de la pectina, mientras que los oligogalacturónidos pueden prepararse por hidrólisis ácida o enzimática de la pared celular vegetal o del ácido poligalacturónico [58].

La síntesis química no se utiliza con frecuencia para estos oligosacáridos debido al costo de estos procedimientos y por la existencia de desechos de productos agrícolas enriquecidos con polisacáridos pécticos, a partir de los cuales se puede preparar estos oligosacáridos con buenos rendimientos y bajos costos [59].

La hidrólisis ácida ofrece la ventaja frente a la enzimática de que no es necesaria la purificación de la enzima, pero los oligogalacturónidos obtenidos por la hidrólisis química son expuestos a condiciones drásticas, lo que puede alterar la estructura química de algunos oligogalacturónidos. En este sentido, mediante la digestión enzimática se produce un mayor rendimiento [60].

Se ha comprobado que las pectinas son generalmente solubles en agua e insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos. Su sal sódica es más soluble que su forma ácida, que a su vez es más soluble que los pectinatos de calcio. Mientras que los ácidos pécticos y poligalacturónicos, con bajos contenidos de metoxilos, son sólo solubles como sales de sodio y potasio [61]. Como regla general, la solubilidad disminuye cuando aumenta la fuerza iónica.

Comercialmente la principal aplicación de la pectina es como gelificante y espesante en la industria alimenticia. En el campo de la veterinaria se utiliza como agente antidiarreico y en medicina se reconoce su efectividad en la limpieza del intestino o como desintoxicante en humanos.

Las sustancias pépticas son consideradas adsorbentes de bajo costo, especialmente cuando son obtenidas de forma cruda. Existen reportes en la literatura sobre el uso de pectinas o sustancias que contienen pectinas como eficientes adsorbentes de iones metálicos [62]. Se ha estudiado la adsorción de los iones Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} por pectinas de manzana, remolacha y cítrico demostrando que la pectina de manzana tiene una gran afinidad por el Co^{2+} , la pectina de remolacha por los iones Cu^{2+} y Cd^{2+} mientras que la pectina de cítrico muestra preferencia por los iones Ni^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} siendo el orden de selectividad de los iones metálicos por la pectina es $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ [63]. También se ha estudiado la adsorción de Cd^{2+} por gel de pectina procedente de remolacha dulce. Utilizando pectina de cítrico al 2% (m/v) lograron remover 7,53 mg/g de gel seco, mientras que con la pectina de remolacha dulce al 3% (m/v) sólo lograron remover 4,5 mg/g de gel seco [64].

El mecanismo de extracción de los iones metálicos es fundamentalmente por intercambio iónico entre la solución de Cd^{2+} y el polímero, aunque algunos iones metálicos pueden ser extraídos por simple difusión a través de la estructura del polímero.

La pectina forma complejos polielectrolitos con policationes, *Zalba et al.* [65] y *Debbaudt, Ferreira y Gaschaidner* [66] han estudiado de forma teórica y experimental la adsorción de iones metálicos por quitosano, pectinas y películas de quitosano-pectina.

5. CONCLUSIONES

De lo anteriormente expuesto se ha puesto de manifiesto el efecto negativo que tienen los iones metálicos pesados contaminantes de los suelos sobre el crecimiento y desarrollo de las plantas. Por otro lado, se conoce el efecto beneficioso que sobre los cultivos ocasionan algunos polisacáridos como el quitosano y los oligogalacturónidos cuando se aplican a semillas, el suelo o directamente a las plantas. Estos polisacáridos son capaces de secuestrar iones metálicos pesados, por lo que su empleo en el tratamiento de suelos contaminados puede resultar una vía promisorio para evitar el efecto dañino de los iones metálicos sobre las plantas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Guo TY, Xia YQ, Hao GJ, Song MD, Zhang B, *Biomaterials*, **25**, 5905 (2004)
- [2] Deans JR, Dixon BG, *Water Res.*, **26(4)**, 469 (1992)
- [3] Bandwar RP, Giralt M, Hidalgo J, Rao CP, *Carbohydrate research*, **284**, 76 (1996)

- [4] Shin Shin J, Chao Ming L, Yei Shung W, Joy-Lin S, Lai CM, Wang Y, *Food Science & Agricultural Chemistry*, **2(3)**, 181 (2000)
- [5] Masso L A, Fitorremediación: Tecnología verde. <http://w.w.w.dsostenible.com.ar>. consultado: 24 de diciembre 2005.
- [6] Umrana V, *Bioresour Technol.*, **97(10)**, 1237 (2006)
- [7] Fuentes H, Khoo C, Pe T, Muiray S, Khan A “Waste treatment and environmental imp in the Mining Industry”, v. I. Ed. M. A Sanchez, F. Vergara, S.H. Castro (2000)
- [8] Feng J, Hiradate S, *Planta*, **211**, 355 (2000)
- [9] Tsakelidou K, Karagiannidis N, Bladenopoulou S, *Agrochimica*, **43(2)**, 89 (1999)
- [10] García- Rico L, Ogawa T, Fraguilo C, *Rev. Int. Contam. Ambient*, **18(4)**, 157 (2002)
- [11] Guttorsen G, Sing BR, Jeng AS, *Fertilizer*, **24(4)**, 345 (1995)
- [12] Henning B, Snyman H, Forster R, Martin A, *Water S.A.*, **27(1)**, 71 (2001)
- [13] Bonilla I “Introducción a la nutrición mineral de las plantas” en “Fundamentos de Fisiología Vegetal” (eds) Azcón, Universidad de Barcelona (2000)
- [14] Baligar V, Fageira N, Elrashidi MA, *Hort Science*, **33**, 960 (1998)
- [15] Alimuniar A, Zainuddin R “An economical technique for producing chitosan”. En Proceeding from the 6th Conference on chitosan, Poland, 1994
- [16] Barnicki-García S “The hyphal unifying thread of the fungal kingdom” en “A century of Mycology”. British Mycology Society. Sutton B (editor), 1995
- [17] Yu R, Hang Y, *Carbohydrate Research*, **320**, 257 (1999)
- [18] Barnicki-Garcia S, Wang M “Biochemical aspects of morphogenesis in phytophthora”. *Phytophthora*. ED.D.C. Erwing S.p:121-137 (1983)
- [19] Methacanon P, Prasitsilp M, Pothsree T Pattaraarchachai, *J. Carbohydrate Polymers*, **52**, 119 (2003)
- [20] Kumar M, Juffer A, Vogel H, Honda Y, Tremblay H, *Polymers*, **46**, 1 (2000)
- [21] Nishi N, Noguchi J, Tokura S, Shiota H, *Polym. J.*, **11**, 27 (1979)
- [22] Kurita K, Kaji Y, Mori T, Nishiyama Y, *Carbohydrate Polymers*, **42**, 19 (2000)
- [23] Argüelles W “Caracterización de quitina y quitosano”. En *Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*”. 1ª edición, **1**, 4 (2004)
- [24] Chang K, Lee J, Modena F, Pavanetto F, *Carbohydrate Research*, **303**, 327 (1997)
- [25] Kurita K, Mori T, Blair M, Hoshi S, *J. Polymer Science*, **31(2)**, 485 (1993)
- [26] Dalwoo Corporation “A short introduction to the world of chitin and chitosan”. [http://www.dalwoo.com/chitosan/what is chitosan.html](http://www.dalwoo.com/chitosan/what%20is%20chitosan.html). Consultado 5 Julio 2002.
- [27] Struszczyk M, *Carbohydrates as organic raw materials*, **4**, 15 (2000)
- [28] Qin C, Qin Q, Du Y, Xiao L, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 435 (2003)
- [29] Qu X, Wirsén A, Albertsson A, *Polymer*, **41**, 4841 (2000)
- [30] Brzezinski R, Lucas JM, Kelly A, *Assia. Pac. J. Clin. Nutr*, **13**, 247 (2004)
- [31] Watcher R, Mc Grath S, Baker A, *Cationic Biopolymers*. Patente norteamericana 5962663 (1999)
- [32] Hong Kyoon N, Na Young P, Shin Ho L, Samuel PM, *International Journal of Food*

- Microbiology*, **74**, 65 (2002).
- [33] Khan TA, Domard A, Siegrist JJ, *Pharm. Pharmaceut. Sci*, **3**, 303 (2000)
- [34] Hattori H, Kikuchi M, Kurita A, *Biomaterials*, **24**, 3437 (2003)
- [35] Domard A, Rinaudo M, *Int. J. Biol. Macromol*, **5**, 49 (1983)
- [36] Domard A, Piron E, Federici V, Barton Y “*Method of separating at least one metal present in a solution by fixation onto chitosane*”. Patente americana 5932107 (1999)
- [37] Hirano S, Noishiki Y, Kinugawa J, Highasijima H, Hayashi T “*Advances in Biomedical Polymers*”, Gebelein CG (editor), New York, Plenum Press 1997
- [38] Peniche C, Arguelles W “*Chitosan based polyelectrolyte complexes, natural and synthetic polymers: Challenges and Perspectives*”. Macromol. Symp. Arguelles W (editor) Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [39] Becherán L, Peniche C, Argüelles W, *Int. J. Biol. Macromol*, **34**, 127 (2004)
- [40] Arguelles W, Goycoolea F, Lizardi J, Peniche C, Higuera I “*Chitin and chitosan in gel network systems, polymer gels, fundamentals and application*”. ACS Symposium series 833. Bohidar HB, Dubin P, Osada Y (editores). Amer. Chem. Soc., Washington, 2003
- [41] Argüelles W, Cabrera G, Peniche C, Rinaudo M, *Polymer*, **41**, 2373 (2000)
- [42] Pérez A, Arguelles W, Peniche C, *Polym. Bull*, **37**, 127 (1996)
- [43] Struszczyk H, Pospieszny H, Kotlinski K “*Some new applications of chitosan in agriculture*”, en “*Chitin and Chitosan Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*”, Bræk GS, Anthonsen T, Sandford P (Editores). Elsevier Applied Sci, Londres 1989
- [44] Muzzarelli RA “*A Natural chelating polymers*”, Pergamon Press, Oxford 1973
- [45] Sag Y, Aktay Y, *Biochemical-Engineering-Journal*, **12(2)**, 143 (2002)
- [46] Findon A, Mackay G, Chen N. Blair H, *J. Environ. Sci. and Health*, **A28(1)**, 173 (1993)
- [47] Kaminski W, Modrzejewska Z, *Sep. Sci. Technol.*, **32(16)**, 2659 (1997)
- [48] Schmuhl R, Krieg HM, Keizer K, *Water-SA.*, **27(1)**, 1 (2001)
- [49] Yilmaz E, *Advances in experimental medicine and biology*, **553**, 59 (2004)
- [50] Evans J, Davids W, Mc Roe J, Aminbahman A, *Water Research*, **36**, 3219 (2002)
- [51] Oshita K, Oshima M, Gao Y, Lee K, Matamizu S, *Anal. Sc.*, **10**, 1121 (2002)
- [52] Becker T, Kiezer K, Strordeit H, *Reactive and Functional Polymers*, **44**, 289 (2000)
- [53] Iacomini M, Serrato R, Lopes L, Buchi D, Gorin P, *Fitoterapia*, **76(7)**, 676 (2005)
- [54] Carpeta CM, Mc Cann JN, *J. Mol. Biol*, **155**, 507 (2000)
- [55] Bosco M, Miertus S, Ascone I, Rizzo R, *Carbohydr. Polym.*, **119(1)**, 134 (2001)
- [56] Schools HA, Vierhuis E, Voragen AG, *Carbohydr. Res.*, **275**, 343 (1995)
- [57] Tho I, Sande SA, Kleinebudde P “*Pectinic acid, Anovel excipient for production of pellets*”. Proc. 4th world meeting: ADRITELF/ APGI/ APV, Florencia, Italia 2002
- [58] Singthong Jittra, Ningsanon S, Cui S, Douglas GH, *Food Hydrocolloids*, **19(5)**, 793 (2005)
- [59] Matsuhiro B, Urzúa C, Zárate O, *Carbohydrate Polymers*, **63(2)**, 263 (2006)
- [60] Garna H, Nott K, Wathelet B, Paquot M, *Food Chemistry*, **96(3)**, 477 (2006)
- [61] Ridley BL, Malcolm A, O'Neill P, *Phytochemistry*, **57**, 929 (2002)
- [62] Dronnet V, Renard C, Axelos MA, Thibault JF, *Carbohydrate Polymers*, **34(1/2)**, 73 (1997)

- [63] Kartel MT, Kupchik L, Veisov B, *Chemosphere*, **38(11)**, 2591 (2000)
- [64] Harel P, Mignot L, Sauvage JP, *Industrial Crops and Products*, **7**, 239 (1998)
- [65] Zalba M, Debbaudt A, Ferreira ML, Gschaidner ME, *Macromolecular Bioscience*, 267 (2001)
- [66] Debbaudt AL, Ferreira ML, Gschaidner ME, *Carbohydrate Polymers*, **56**, 321 (2004)