

Obtención de quitosano a partir de residuos pesqueros y su valoración potenciométrica

Blanca Sarahi Ovalle Torres¹, Oscar Barraza Torres¹, Jorge Andrés Hernández López² & Peña Peña Esteban³

¹ Universidad Politécnica del Valle del Évora, Angostura, Sinaloa, México

² Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México

³ Universidad Politécnica Mesoamericana, Tenosique, Tabasco, México

Correspondência: Blanca Sarahi Ovalle Torres, Universidad Politécnica del Valle del Évora, Angostura, Sinaloa, México. E-mail: sarahi.ovalle@upve.edu.mx

Recibió: Diciembre 07, 2022

Acepto: Diciembre 30, 2022

Publicado: Febrero 01, 2023

DOI: 10.14295/bjs.v2i2.240

URL: <https://doi.org/10.14295/bjs.v2i2.240>

Resumen

La quitina es el biopolímero natural más abundante seguido de la celulosa y está presente en una gran cantidad de organismos vivos, como hongos, insectos y crustáceos, de este se obtiene el quitosano y actualmente se ha demostrado su aplicación a diferentes áreas de la medicina, farmacología, cosmética, agricultura, industria, etcétera. La calidad de este compuesto es importante debido a las aplicaciones que potencialmente presenta, la desacetilación o valoración potenciométrica, es uno de los principales parámetros que determina dicha propiedad, así mismo, permite la obtención final de la quitina, por lo que, el objetivo de este trabajo fue obtener quitina y quitosano a partir de tres diferentes muestras de exoesqueletos de crustáceos de un campo pesquero con alta productividad y contaminación ambiental. Los resultados obtenidos indican un grado de desacetilación superior al 70%, con una humedad relativa variable entre las muestras (0,96; 0,089 y 0,47%) y cenizas (18,86; 0,0484 y 29,19%), mientras que se manejó un porcentaje de materia inorgánica del 12-16%. Esto quiere decir que la calidad del producto que se obtuvo, se considera aceptable y que las variaciones entre las muestras pueden estar relacionadas con algunos factores como alimentación y procedencia de la materia prima.

Palabras clave: quitina, quitosano, calidad, pescado.

Obtaining chitosan from fishing residues and its potentiometric titration

Abstract

Chitin is the most abundant natural biopolymer followed by cellulose and is present in a large number of living organisms, such as fungi, insects and crustaceans, from which chitosan is obtained and its application to different areas of medicine has currently been demonstrated. pharmacology, cosmetics, agriculture, industry, etc. The quality of this compound is important due to the applications that it potentially presents, deacetylation or potentiometric titration, is one of the main parameters that determines said property, likewise, it allows the final obtaining of chitin, therefore, the objective of This work was to obtain chitin and chitosan from three different samples of crustacean exoskeletons from a fishing field with high productivity and environmental contamination. The results obtained indicate a degree of deacetylation greater than 70%, with a variable relative humidity between the samples (0.96, 0.089 and 0.47%) and ashes (18.86, 0.0484 and 29.19%), while a percentage of inorganic matter of the 12-16%. This means that the quality of the product that was obtained is considered acceptable and that the variations between the samples may be related to some factors such as food and origin of the raw material.

Keywords: chitin, chitosane, quality, fish.

1. Introducción

Los desechos orgánicos, principalmente del sector pesquero, al tener interacción con los factores ambientales como la luz, humedad, temperatura y microorganismos, presentan una descomposición o desintegración acelerada, por lo generan una contaminación derivado de los aromas fétidos que desprenden al desintegrarse, así

como la acumulación de bacterias, animales y roedores que provocan espacios insalubres por la falta de higiene y desencadenan problemas de salud a la población (Vázquez, 2001)

Estos remantes pueden emplearse para la obtención de diferentes subproductos y proporcionarles, un valor agregado. Actualmente ya se encuentran algunos derivados dentro del mercado, mientras que otros se emplean en la formulación de ensilados, fertilizantes, biocombustibles, entre otros. Estas alternativas son provenientes de residuos que contienen grandes cantidades de minerales, proteínas y grasas, importantes para el desarrollo de nuevos productos del sector agropecuario, acuícola y pesquero (Sader, 2018, 2016; Toppe et al., 2018).

De acuerdo a los datos de Conapesca (2020), Sinaloa, es el estado líder en la producción de importantes recursos alimentarios y pesqueros, entre los que destaca principalmente, el cultivo de camarón, el cual, desde el 2018 alcanzó las 100 mil toneladas y aunque en el 2019 hubo una ligera disminución, en el 2020, superó los años anteriores, estas cifras, proporcionan datos importantes sobre los sobrantes que se obtienen tan sólo en la actividad acuícola, lo que indica, elevados remanentes de materia orgánica, entre los que se encuentran el cefalotórax, cutícula o caparazón que recubre el músculo del camarón y corresponde entre un 30 y 45% del peso total, mismo que no es aprovechado en su totalidad y genera grandes problemáticas ambientales (Velasco et al., 2019).

El exoesqueleto de camarón tiene dentro de sus componentes quitina (15 y 40%), proteína (20 y 40%) y carbonato de calcio (20 y 50%), y en menor cantidad pigmentos y otras sales metálicas (Younes; Rinaudo, 2015). Es un material que, comparado con la producción y el desecho que representa, la cantidad aprovechada es mínima y la mayor proporción se descompone, por lo que, durante su deterioro, emite olores desagradables, gusanos y lixiviados que causan afectaciones ambientales, por lo que buscar, alternativas de valorización resulta muy importante.

El quitosano, se obtiene a partir de la quitina presente en las cáscaras de camarón, es el segundo biopolímero más abundante seguido de la celulosa, está presente en estructuras calcáreas de crustáceos, insectos y hongos. La celulosa por su parte, es el principal en el mundo, al encontrarse en todo tipo de cuerpos vegetales, tallos, hojas y corteza, de ella, es posible obtener múltiples tipos de morfologías, estructuras supramoleculares, propiedades físicas y mecánicas variadas (Molina et al., 2017; Gañán et al., 2017). Sin embargo, el quitosano es un conjunto de copolímeros de unidades de glucosamina N-acetil-D-glucosamina y se diferencia de la quitina por grupos amina -NH₂ (Molina et al., 2017; Percot, 2003), las aplicaciones que pueden derivarse del quitosano son amplias en las diferentes áreas de la industria, medicina, agricultura, entre otros (Barra et al., 2012).

Actualmente es necesario emplear técnicas que permitan la obtención de la quitina de una calidad mayor, derivado de las numerosas aplicaciones a las que puede destinarse (Percot et al., 2003, Chaussard y Domard 2004), por lo que el grado de desacetilación (GD), la solubilidad (MI), son parámetros indispensables y de gran importancia para llevar a cabo la caracterización del biopolímero y su empleo, por lo que, el objetivo de este trabajo fue obtener quitosano a partir de 3 muestras diferentes de residuos de camarón de granjas locales para evaluar su calidad por potenciometría, así mismo realizar una comparativa de los valores obtenidos entre las diferentes muestras de los exoesqueletos.

2. Material y Métodos

2.1 Área de estudio

La Reforma, Angostura, Sinaloa, es un campo pesquero, donde la principal actividad que se realiza es la pesca. Sus coordenadas son 25° 21' 54" N y 108° 09' 43" O/ 25.36500, -108.16194, tiene una población de 6,543 habitantes (Inegi, 2020). En este poblado existen diferentes cooperativas y congeladoras que se dedican a la comercialización y empaque del camarón. Por lo cual se ubicaron a 3 comercios para la obtención de residuos de exoesqueletos para llevar a cabo su análisis en laboratorio.

2.2 Procedimiento

Se realizaron 3 colectas de muestras de exoesqueletos de camarón provenientes de distintas granjas acuícolas, a las cuáles se les etiquetó de acuerdo al punto de referencia de procedencia como cooperativa A, B y C respectivamente, los análisis de cada una se realizaron por triplicado.

Para llevar a cabo la obtención de quitina y quitosano, se siguió lo descrito por Hernández et al. (2009). Previamente se realizó la preparación de los reactivos de laboratorio: HCl 2 N, NaOH 0.8 N y NaOH 13 N

El proceso involucra una serie de etapas posteriores a la recolecta, limpieza, molienda y tamizado (Figura 1),

mismas que se resume de la siguiente manera:

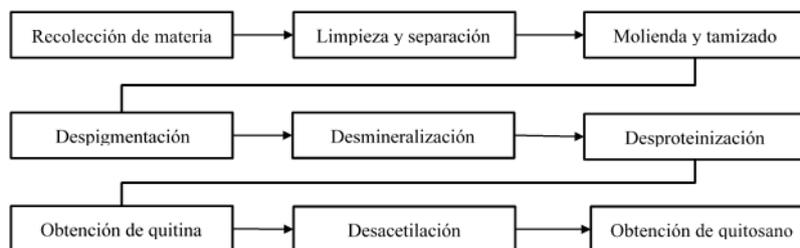


Figura 1. Proceso de producción de quitosano. Fuente: Autoes, 2022.

2.2.1 Despigmentación

Se tomó el polvo de exoesqueleto y se añadió alcohol cetona en una relación de 1:6 peso/volumen (*p:v*), manteniendo una agitación constante durante dos horas, a temperatura ambiente.

2.2.2 Desmineralización

Obtenido el polvo despigmentado se añadió HCl 2N, en una relación de 1:5 (*p:v*), manteniendo en agitación durante dos horas, a temperatura ambiente, pasado el tiempo de agitación se neutralizó el pH con agua potable y se dejó secar a 60°C por 24 h.

2.2.3 Desproteización (obtención de la quitina)

Posterior a la desmineralización empleó NaOH 0.8 N, con una relación de 1:10 (*p:v*), manteniendo en agitación durante tres horas, a temperaturas entre 90°C-100°C, nuevamente se neutraliza el sólido y se mantiene a 60°C por 24 h.

2.2.4 Desacetilación (obtención del quitosano)

Se empleó NaOH 13 N, en una relación de 1:15 (*p:v*), manteniendo en agitación durante 3 h, entre 90 °C – 100 °C. Se repitió el procedimiento una vez más utilizando un sistema de reflujo para evitar pérdidas por evaporación y mantener la misma concentración durante el tiempo estipulado, se neutraliza el soluto y se extrae la humedad a 60 °C por 24 h.

2.3 Valoración potenciométrica o Grado de desacetilación (GD)

Se disolvió el quitosano en HCl 0.3 M y se valoró con NaOH 0.1 M. Se llevó a cabo midiendo el cambio de pH cada mL de base añadida. La adición fue lenta y con agitación continua para homogenizar la solución y evitar la precipitación del quitosano. Para determinar el grado de acetilación se utilizó la siguiente fórmula:

$$\%NH_2 = (16.1 (V_2 - V_1) f) / w$$

Donde:

v1 = Es el punto de inflexión menor (mL)

v2 = Es el punto de inflexión mayor (mL)

f = Es la molaridad de la solución NaOH (mol L⁻¹)

w = Masa de la muestra (g)

16,1 = Valor del miliequivalente entre el ácido clorhídrico y el quitosano

Rendimiento (%RG). El rendimiento se obtuvo mediante la fórmula siguiente:

$$\%RG = RR/RT * 100$$

Donde:

RT: Masa inicial de la muestra expresada en “g”

RR: Masa final del proceso (quitosano) expresada en “g”

RG: Rendimiento de quitosano del proceso expresado en %

Humedad (%H). En el caso de la humedad del quitosano, se empleó la fórmula:

$$\%H = (PH-PS)/PS*100$$

Donde:

PH: Peso húmedo de la muestra expresado en g

PS: Peso seco de la muestra secada a 105°C durante 24 h

%H: % de humedad

2.4 Porcentaje de materia insoluble (PMI)

Se disolvió quitosano 0.5% (p:v) en una solución de ácido acético 0.1M con agitación constante de 200 rpm, durante 24 h; el sobrenadante fue separado a través del papel filtro, se preservó el sólido y fue secado en estufa a 60 °C por 24 h, para obtener peso constante.

2.5 Análisis estadístico

Para llevar a cabo el análisis de las muestras, se realizaron curvas de titulación a través de las hojas de cálculo excel, del paquete office, considerando el valor del pH y el gasto de hidróxido de sodio (NaOH) por volumen, para obtener un punto de inflexión máximo y mínimo, estos valores proporcionan la información necesaria para aplicar el cálculo del grado de desacetilación, así como las fórmulas correspondientes a cada característica de calidad.

3. Resultados y Discusión

La valoración potenciométrica entre las muestras A, B y C de quitosano fue muy similar, el punto de inflexión en la curva de titulación se presentó en el mismo volumen de NaOH con respecto al pH, el gasto promedio para alcanzar la neutralización en las tres muestras de quitosano se presentó entre los 32 y 34 mL (Figura 2), estos datos son importantes para conocer la calidad del polímero por el grado de desacetilación en conjunto con el resto de los parámetros básicos analizados.

El porcentaje del grado de desacetilación de las muestras para determinar la calidad principal del quitosano fue superior al 70% en las muestras A y C (Tabla 1), a pesar de que la muestra B fue ligeramente inferior al 69,41%, es superior al comercial 60%. Barraza (2021), logró el 72,80% en el grado de desacetilación, 12,34% en humedad y 17,05% en porcentaje de materia insoluble, estos parámetros son básicos para determinar la calidad del producto obtenido. Hidalgo et al. (2009) midieron por colorimetría y encontraron un 81,4% en GD y por potencimetría lo reportaron en un rango $79,46 \pm 1,72\%$, por su parte. Ya Dima et al. (2013) obtuvieron uno superior al 90,2%, este resultado en particular puede ser más preciso por la técnica de espectrofotometría que emplearon.

El porcentaje de cenizas de las tres muestras fue variable, 29%, 18% y 0,48%, mientras que la humedad fue inferior al 1%, estos resultados son diferentes a los reportados hasta el momento, el producto comercial contiene un 11% y los mencionados por Barra et al. (2012) un 10,4%, mientras que los de Velasco et al. (2019) en dos muestras analizadas encontraron valores inferiores, 6,6% y 6,5%, respectivamente. Por su parte Castro & Vidal (2015), encontraron valores de 4,3% de humedad y 29,0% de cenizas en exoesqueleto de *Emerita analoga*.

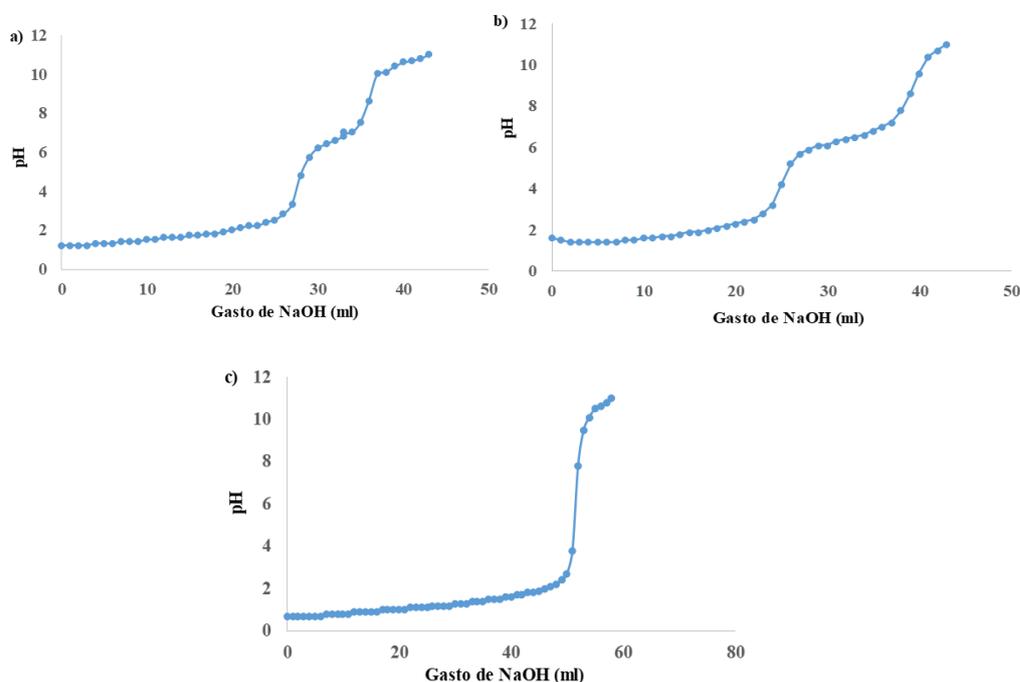


Figura 2. Curva de titulación potenciométrica de muestras de quitosano (pH x gasto de NaOH) (A, B y C). Fuente: Autores, 2022.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de muestras de quitosano (A, B, y C).

Muestra	%GD	%Cenizas	%MI	%H	%RG
A	71,80	18,86	16,82	0,96	28,51
B	69,41	0,484	12,00	0,089	20,07
C	72,63	29,19	15,2	0,47	24,31

Nota: GD = Grado de desacetilación. MI = Materia Inorgánica. H = Humedad. RG = Rendimiento global. Fuente: Ovalle et al. (2022).

4. Conclusiones

La caracterización potenciométrica al ser uno de los parámetros más importantes para determinar la calidad principal del biopolímero y los resultados del presente al compararse con otros ya realizados, puede considerarse de manera aceptable, y a su vez, es importante resaltar la importancia de repetir este tipo de análisis y compararlo entre muestras de diferente procedencia, puesto que, eso podría ser punto clave para determinar la calidad.

Es importante mencionar que las diferencias encontradas entre la muestras pueden estar relacionadas a diferentes factores como la alimentación, el tipo de muestra, entre otros, además que la calidad de quitosano es variable entre la materia prima empleada. Posiblemente la alimentación que tienen los crustáceos pudiera influir en la calidad de quitina, quitosano y minerales presentes, pudiera existir una variación entre la calidad del quitosano de productos marinos y acuícolas, relacionados con la alimentación en vida silvestre de aquellos que se mantienen en cultivos controlados, además de las herramientas empleadas poder mejorar la calidad y el rendimiento.

Por otro lado, es importante mencionar que la población del campo pesquero, La Reforma, Angostura, Sinaloa, puede aprovechar la oportunidad de transformar los residuos provenientes de sus actividades primarias en la elaboración de subproductos, para emplearlos en actividades alternativas, considerando que es una población pequeña y que la mayoría depende de las actividades agrícolas y pesqueras, lo que permite a su vez disminuir el

impacto ambiental generado por la descomposición de la materia orgánica mal depositada en los tiraderos comunitarios y el foco de infección provocado para la misma comunidad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a los estudiantes de la carrera de Ingeniería en Manejo de Recursos Naturales de la Universidad Politécnica del Valle del Évora por su participación para llevar a cabo la recolección de las muestras para el estudio durante su período de estancias, asimismo, a la institución universitaria por el apoyo proporcionado.

6. Contribuciones de los autores

Blanca Sarahi Ovalle Torres: asesora docente, revisión del artículo, análisis de datos, análisis de redacción y recaudación de fondos para investigación. *Oscar Barraza Torres*: análisis experimental, redacción del artículo, revisión gramatical y correcciones de posesición. *Jorge Andrés Hernández López*: análisis experimental, redacción del artículo, corrección gramatical y postcorrecciones científicas. *Peña Peña Esteban*: análisis experimental, redacción del artículo, corrección gramatical y postcorrecciones científicas.

7. Conflictos de interés

No hay conflictos de interés.

8. Aprobación ética

No aplica.

9. Referencias

- Barra, A., Romero, A., & Beltramino, J. (2012). Obtención de quitosano. Sitio Argentino de Producción Animal. 1-10. Disponible en https://www.produccion-animal.com.ar/produccion_peces/piscicultura/173-Quitosano.pdf
- Barraza, T. O. (2021). Evaluación del efecto de bioestimulantes naturales producidos localmente sobre el desarrollo vegetativo y reproductivo de rábano (*Raphanus sativus*) y pepino (*Cucumis sativus*). Tesis de pregrado, Universidad Politécnica del Valle del Évora, Sinaloa, México. 80 p.
- Castro, M. N., & Vidal, C. C. (2015) Obtención y caracterización de quitina y quitosano del *Emerita analoga* a escala piloto. *Tzhoecoen*, 7(2), 182-197. <https://revistas.uss.edu.pe/index.php/tzh/article/view/280/286>
- Conapesca. (2017). Comisión Nacional de Pesca y Acuicultura. ¿Cuál es la importancia de la sustentabilidad pesquera? [Internet]. [Fecha de consulta: 12 de agosto del 2022]. Disponible en: <https://www.gob.mx/conapesca/articulos/cual-es-la-importancia-de-la-sustentabilidad-pesquera-131514?idiom=es>
- Chaussard, G., & Domard, A. (2004). New aspects of the extraction of chitin from squid pens. *Biomacromolecules*, 5(2), 559-564. <http://dx.doi.org/10.1021/bm034401t>
- Dima, J. B., Sequeiros, C., & Zaritzky, N. E. (2013). Optimización de la obtención de quitosano de crustáceos patagónicos (Puerto Madryn, Chubut): Desarrollo de micropartículas y evaluación de su acción bactericida en patógenos de usual frecuencia en maricultura. Asociación Argentina de Ingeniería Química. (AAIQ). 1-19. Disponible en: http://www.aaiq.org.ar/SCongresos/docs/04_025/papers/09f/09f_1422_054.pdf
- Gañán, P., Zuluaga, R., Castro, C., Restrepo, A., Velásquez, J., Osorio, M., Montoya, U., Vélez, L., Álvarez, C., Correa, C., & Molina, C. (2017). Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro. *Revista Colombiana de Materiales*, 01-04. <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/328779>
- Hernández, H., Águila, O., Agustin, E., Viveros, E., & Ramos, C. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 22(3), 57-60. <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v22n3/v22n3a12.pdf>
- Hidalgo, C., Fernández, M., Nieto, O., Paneque, A., Fernández, G., & Llópiz, J. (2009). Estudio de quitosanos cubanos derivados de la quitina de la langosta. *Revista Iberoamericana de Polímero*, 10(1).

<https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/07/2009-hidalgo.pdf>

- Inegi (2020). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Panorama sociodemográfico de Sinaloa, 2020. [Internet]. [Fecha de consulta: 18 de noviembre del 2022]. Disponible en: https://www.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_est_ruc/702825197988.pdf
- Molina-Zerpa, J., Colina-Rincón, M., Rincón, D., & Vargas-Colina, J. (2017). Efecto del uso de quitosano en el mejoramiento del cultivo del arroz (*Oryza sativa* L. variedad *sd20a*). *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(2), 151-165. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6535143>
- Percot, A., Viton, C., & Domard, A. (2003). Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, 4(1), 12-18. <http://dx.doi.org/10.1021/bm025602k>
- Toppe, J., Olsen, R. L., Peñarubia, O. R., & James, D. G. (2018). Producción y utilización del ensilado de pescado. Manual sobre cómo convertir los desperdicios del pescado en ganancias y en un ingrediente valioso de la ración o como fertilizante. Rome, FAO. 28 pp. Disponible en: https://www.fao.org/fileadmin/user_upload/rebyc-2015/documents/Espanol.pdf
- Sader. (2018). Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Nada se tira todo se aprovecha: residuos pesqueros. [Internet]. [Fecha de consulta: 28 de octubre del 2022]. Disponible en: <https://www.gob.mx/agricultura/es/articulos/nada-se-tira-todo-se-aprovecha-residuos-pesqueros>
- Sader. (2016). Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Residuos pesqueros residuos aprovechables. [Internet]. [Fecha de consulta: 28 de octubre del 2022]. Disponible en: <https://www.gob.mx/agricultura/es/articulos/residuos-pesqueros-recursos-aprovechables>
- Velasco, J., Díaz, G., Ramírez, R., & Pérez, L. (2019). Producción de quitosano a partir de desechos de camarón generados del procesamiento industrial. *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 4(1), 897-901. <http://www.fcb.uanl.mx/IDCyTA/files/volume4/4/10/127.pdf>
- Vázquez, G. E. (2001). Cuantificación y efectos de la producción de lixiviados en el relleno sanitario de Salinas Victoria, N. L., Tesis de Grado, Universidad Autónoma de Nuevo León. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/6324/1/1080095002.PDF>
- Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. structure, properties and applications. *Marines Drugs*, 13(3), 1133-1174. <https://doi.org/10.3390/md13031133>

Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).