

**Obtención del quitosano provenientes del cangrejo rojo combinado con almidón de
banano para formar filmes**

Obtaining the chitosan from the red crab combined with banana starch to form films

Fredis Franco Pesantez, Michelle Cuenca-Torres

fpesantez@utmachala.edu.ec

RESUMEN

Entre el 20 a 30% del peso vivo de la especie de crustáceos es utilizado para la alimentación humana y comercial dejando, aproximadamente, entre el 70 y 80%, considerados contaminantes y están constituidos por sus vísceras y exoesqueleto, especialmente de los caparazones de cangrejo, estos compuestos de valor comercial no aprovechados, que pueden ser utilizados para la obtención de dos biopolímeros (quitina y quitosano) de alto valor agregado. Es por este motivo, es de crear conciencia en la reutilización de residuos provenientes de mar y poscosecha que contribuirá en los aspectos económico, social y medio ambiental de la comunidad. El objetivo de este trabajo es la obtención de quitosano provenientes del cangrejo rojo, esto nos permite utilizar en mezclas con almidón de banano para formar filmes en el recubrimiento de frutas carnosas. Los métodos que se aplicaron en la obtención del quitosano procedentes de los caparazones del cangrejo rojo fueron: obtención de la materia prima, desproteínización, desmineralización, purificación y se completó con la etapa de desacetilación. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por métodos organolépticos, volumétricos y mecánicos. Se logró obtener biopolímeros de quitina y quitosano en una concentración del 10% con características similares a los biopolímeros reportados en la literatura.

Palabras clave: Caparazón de cangrejo, extracción, quitosano, quitina.

ABSTRACT

Between 20 and 30% of the live weight of the species of crustaceans is used for human and commercial food, approximately, between 70% and 80%, they are considered polluting and are constituted by their viscera and exoskeleton, especially from the shells of Crab, these compounds of commercial value not used, which can be used to obtain biopolymers (chitin and chitosan) of high added value. It is for this reason, is to create awareness in the reuse of waste from sea and post-harvest that contributes to the economic, social and environmental aspects of the community. The objective of this work is to obtain chitosan from the red crab,

this allows us to use it in mixtures with banana starch to form films in the fleshy fruit coating. The methods that were applied in obtaining the chitosan were those derived from the red crab: obtaining the raw material, deproteinization, demineralization, purification and was completed with the deacetylation stage. The polymers were characterized by organoleptic, volumetric and mechanical methods. It was possible to obtain biopolymers of chitin and chitosan in a concentration of 10% with characteristics similar to the biopolymers reported in the literature.

Keywords: Crab carapace, extraction, chitosan, chitin.

INTRODUCCIÓN

La necesidad del aprovechamiento integral de los recursos existentes en cada región conduce al estudio exhaustivo de los mismos, como es el caso particular del banano y productos del mar, como componentes complementarios en la elaboración de películas biodegradables.

El almidón de banano, es el polisacárido atractivo, debido al enorme potencial para las diversas aplicaciones en el sector alimentario e industrial y además para la elaboración de recubrimientos comestibles (Cabrera M. et al., 2007). El quitosano, es un tipo de fibra procesada químicamente de las paredes celulares de los caparzones, la quitina es uno de los componentes principales de las paredes de los crustáceos.

Los films, son películas comestible y biodegradable con capa de material comestible y biodegradable que puede ser formada sobre un alimento como una cobertura. Sus propiedades le permiten controlar la migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos, incluir en el sistema ingredientes alimentarios (por ejemplo: antioxidante, antimicrobiano y sabores), y/o mejorar la integridad mecánica y de manipulación del alimento (Krotcha y De MulderJohnston, 1997).

Después del almidón, la quitina y el quitosano son el segundo suministro más grande de biopolímeros naturales que se ha encontrado, debido a la actividad industrial de procesamiento de productos de mar, especialmente crustáceos, genera una gran cantidad de residuos que generan un problema medioambiental, como consecuencia de su lenta descomposición. Dado que estos desechos contienen entre 14 y 35% de quitina, asociada con 30-40% de proteínas y 30-40% de depósitos de calcio.

Dependiendo de la especie de crustáceo, el porcentaje de quitina varía entre el 2 y el 12% del peso total. Su exoesqueleto, que es realmente lo que se utiliza, presenta entre el 14 y el 35%

de a-quitina, y entre un 30 y un 40% de proteínas que conforman el tejido conectivo, y la misma proporción de carbonato de calcio como componentes principales, y como minoritarios, presenta pigmentos y otras sales metálicas.

El contenido en minerales depende del ciclo reproductivo y edad del crustáceo, presentando las especies más ancianas un exoesqueleto más calcificado y con menor cantidad de quitina. La presencia de lípidos, generalmente es debido a la presencia de residuos de músculos y vísceras. En la siguiente tabla (tabla 1) podemos ver los distintos porcentajes en proteínas, cenizas, lípidos y quitina, de algunas de las especies de crustáceos más utilizadas en la obtención de quitina.

Tabla 1. Composición química en porcentaje v/v en base seca del exoesqueleto de crustáceos (Colina y cols., 2014)

	Fuente de Quitina	Proteínas	Quitina	Ceniza	Lípidos
Cangrejo	<i>Collinectes sapidus</i>	25.1	13.5	58.3	2.1
	<i>Chionoecetes opilio</i>	29.2	26.6	40.6	1.3
	<i>Paralithodes camtschaticus</i>	22	31	46	1.0
Camarón	<i>Pandalus borealis</i>	41.9	17.0	34.2	5.2
	<i>Cragon cragon</i>	40.6	17.8	27.5	9.9
	<i>Penaeus monodon</i>	47.4	40.4	23.0	1.3
Langosta	<i>Procambarus clarkii</i>	29.8	13.2	46.6	5.6
Krill	<i>Euphausia superba</i>	41.0	24.0	23.0	11.6
Gamba		61.6	33.0	29.4	1.4

En la industria alimentaria para aditivos en los alimentos, espesantes, gelificantes y emulsionantes, agentes que previene la precipitación del vinagre, aditivos con características nutricionales, aditivos para la alimentación animal, envoltura y recubrimiento protector de alimentos, retrasa el envejecimiento, disminuye la oxidación, disminuye las pérdidas por transpiración y protege frente al ataque de hongos, entre otros usos.

El objetivo de este trabajo es la obtención de quitosano provenientes del cangrejo rojo combinado con almidón de banano para formar filmes, ayudando al retraso del envejecimiento, disminuye la oxidación, disminuye las pérdidas por transpiración y protege frente al ataque de hongos, entre otros usos. Es por este motivo, de crear conciencia en la reutilización de residuos provenientes de mar y poscosecha que contribuirá en los aspectos económico, social y medio ambiental de la comunidad.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la materia prima-Quitosano: Crustáceos (cangrejo) esqueletos que son desechados durante el proceso de consumo en forma directa e indirecta, para la obtención del quitosano, permitiendo darle un importe agregado, teniendo en consideración el contenido de la quitina que sea característico.

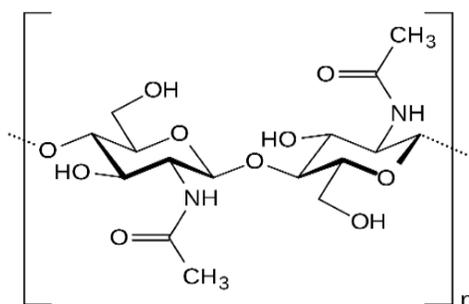
Preparación de la materia prima: Se partió de caparazones de crustáceos, especialmente de cangrejo recolectados en industrias procesadoras de productos marinos y en restaurantes. Se los lavó para retirar la materia orgánica adherida, se secó en estufa a 40°C por 2 horas y finalmente se trituró y tamizó hasta obtener tamaños de partícula entre 0,8 mm y 1,5 mm.

Desproteización: Las proteínas existentes fueron removidas con (NaOH, grado analítico), a concentraciones de 3%, 3,5% y 4%, en una relación sólido: líquido 1:10, a 95°C, bajo agitación constante en tiempos de 1, 2 y 3 horas. Luego se filtró al vacío y neutralizó con agua desionizada.

Desmineralización: La remoción de los carbonatos de calcio de los caparazones se logró por inmersión en solución de HCl, para concentración de 0,5N, 1N y 2N en una relación sólido: líquido 1:5 a temperatura ambiente, bajo agitación constante, por tiempos de 1 y 2 horas. Posteriormente la muestra se filtró y lavó.

Purificación: Para obtener la quitina libre de residuo de carbonato de calcio, por inmersión se colocó las muestras desmineralizadas en una solución (NaOH grado analítico) a concentraciones de 3% y 3,5%, en una relación sólido: líquido 1:5, a 100°C por 1 hora. Las muestras se filtraron, lavaron y secaron a 80°C por 30 minutos. Se obtuvo la quitina.

Figura 1. Estructura de la quitina



Desacetilación: Se obtiene el quitosano como derivado de la quitina. Una vez se ha retirado el grupo acetil de la estructura. Tratar la muestra de quitina con solución de (NaOH) a diferentes concentraciones (40, 50 y 60%), en relación sólido: líquido 1:10, a 100°C bajo

agitación constante por 1 hora. Posteriormente la muestra obtenida fue filtrada, lavada y secada a 80°C por 30 minutos.

Figura 2. Estructura de la quitosano

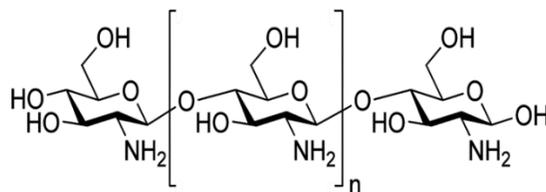
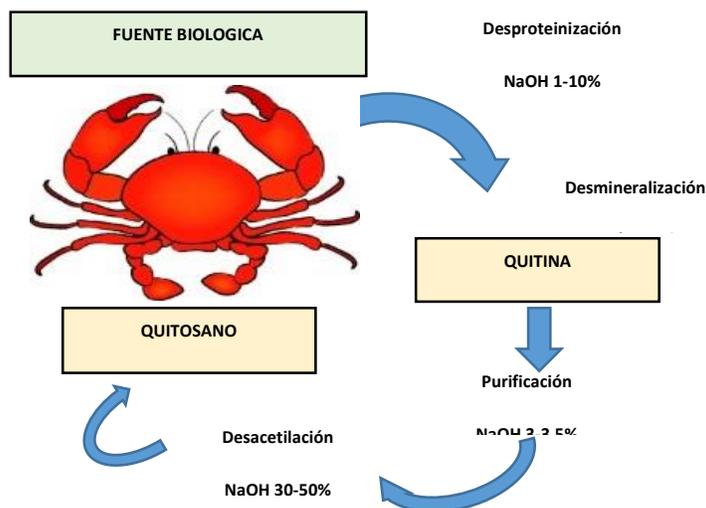


Figura 3. Proceso para la obtención de la quitina y su conversión a quitosano



Determinación de grupos aminos libres: El porcentaje de grupos aminos libres, se determinó por volumetría potenciométrica, Se disolvió 1.5 g de quitina extraída del caparazón del cangrejo, en 25mL de HCl 0,1M y se valoró con NaOH 0,1N. Se adicionan volúmenes de base de 2,0mL, 1,0mL; 0,5mL y 0,2mL con agitación sucesiva y medición de pH en cada punto, utilizando un potenciómetro calibrado, con soluciones de pH 7,01; 4,01 y 10,1.

Residuos de ignición: El ensayo fue establecido por separado para la quitina extraída del caparazón del cangrejo, con 2g de muestra, se procedió a pre calcinar la muestra hasta total carbonización y desaparición de humo blanco, después incinerar a 550°C, hasta cenizas blancas o grisáceas.

Pérdida por desecación y sólidos totales: Se pesaron, aproximadamente, 2g de la muestra, en la balanza analítica y se mantuvo en estufa de secado 600 a 105°C, hasta peso constante.

El cálculo, se realizó por triplicado para cada muestra de quitina extraída del caparazón del cangrejo.

Material vegetal-Almidón: Banano que no se cumplido con los estándares de exportación, los mismos que se encuentran en los almacenamientos de desecho, permitiendo darle un valor agregado, teniendo en consideración el contenido de almidón sea representativo.

Tabla 2. Composición de carbohidratos de banano verde y maduro (Corpoica, adaptado de Arcila y Torres 1997)

COMPONENTE	CÁSCARA VERDE	PULPA VERDE
Fibra	8,6	0,4
Azúcares totales	6	5
Almidón	52	68

Preparación y caracterización de la cascara de banano: La metodología que se utilizó se describe a continuación.

Recolección del banano verde: Se efectúa la limpieza y desinfección para llevar a un secado a temperatura entre 45 y 60 °C por 6 horas, a continuación, se aplica el método seco. La extracción de almidón por el método seco consiste básicamente en un proceso adaptado (Kent, 1996; Islas-Hernández, 2005) de la molienda seca de cereales y tubérculos y conlleva una deshidratación del puré de plátano, reducción del tamaño del grano de la harina obtenida y su posterior cernido. El método seco se desarrolló con las siguientes etapas:

Selección y pesado: Se seleccionaron los plátanos sanos y se pesaron para verificar los 100 kg de muestras.

Lavado: Se realizó utilizando agua potable, y desinfectando por inmersión el plátano en una solución preparada con hipoclorito de sodio al 1% durante 10 minutos.

Pelado: Inmediatamente después del lavado se separaron las cáscaras de la pulpa manualmente con cuchillo.

Tratamiento químico: La pulpa se sumergió en un contenedor plástico con ácido cítrico al 3% por 15 minutos para evitar el pardeamiento durante el proceso.

Rebanado: Se trocearon los plátanos en rodajas de 4 mm aproximadamente. *Secado:* los trozos se llevaron a deshidratar en un secador de bandejas con aire caliente a 40 °C por 10 horas.

Molido y tamizado: La harina de grano grueso se pasó por un molino de cocina y tamices 20 y 40 US de laboratorio con el fin de separar impurezas y afinarla. *Empacado:* el producto obtenido se pesó y se empacó en bolsas de polietileno calibre 3.

Algunas bibliografías demuestran que el método de extracción de almidón en húmedo presenta mayores rendimientos de recuperación, no podemos seleccionarlo como el mejor por dicho criterio, porque se presenta el problema de contaminación del medio ambiente debido a que demanda alto consumo de agua, con la consiguiente producción de residuos líquidos de elevada carga orgánica que van a dar a los sistemas de alcantarillado o a las fuentes naturales, lo que no sucede con la molienda en seco. La ventaja que ofrece este método de separación de almidón en seco es menos contaminante, económica, por ser un proceso de extracción que tiene menores requerimientos de inversión inicial en equipos, área de producción y costos de operación de la planta.

DISCUSIONES

Caracterización de los biopolímeros obtenidos

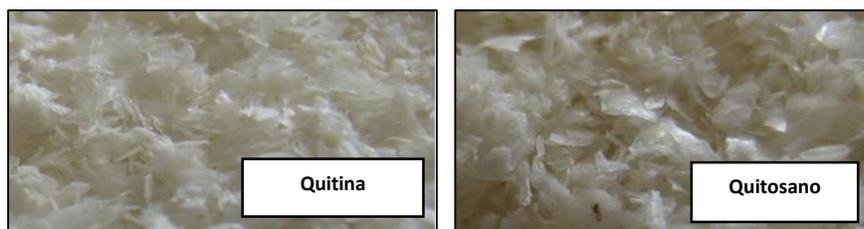
Desproteínización - Desmineralización: La quitina que mejor resultado presentó para el protocolo planteado fue la obtenida por una desproteínización con solución de NaOH al 3.5% por 2 horas; una desmineralización con solución de HCl 2N por 90 minutos y por purificación mediante solución de NaOH al 2% por 1 hora.

Desacetilación: Para el caso del quitosano, la muestra que presentó las mejores características correspondió a la obtenida con el procedimiento de desacetilación con solución de NaOH al 60% por 1 hora.

Determinación de grupos aminos libres: Se observa que el volumen utilizado para alcanzar el punto final en la titulación del grupo amino es de 24,15%.

Residuos de ignición: Los resultados correspondientes a la determinación de cenizas totales ó residuos de ignición muestran valores, en todos los casos, menores del 1%, límite establecido para este parámetro en las especificaciones de calidad de las muestras comerciales, HMW y MMW, tomadas como referencia. Las muestras correspondientes a las disoluciones de NaOH 50% (m/m) mostraron mayores valores de residuos respecto a los obtenidos para 45% (m/m) de NaOH. Estos resultados son lógicos teniendo en cuenta que al aumentar la concentración de las disoluciones de NaOH, aumenta también su viscosidad, lo que unido a las características estructurales del biopolímero facilita su retención en el mismo.

Figura 4. Muestras de quitina y quitosano conseguidas con la optimización de parámetros en los procedimientos mencionados



CONCLUSIONES

- Se logró obtener los biopolímeros de quitina y quitosano de mejor pureza y cristalinidad con características similares a los biopolímeros reportados en la literatura.
- Los resultados a favor del método húmedo no invalidan el uso del método seco si se tienen en cuenta otros criterios además de la cantidad de almidón extraído, porque el método seco tiene ventajas económicas y de menor impacto ambiental.
- Con estos datos podemos obtener a futuro películas biodegradables en bases al quitosano que aporta a las investigaciones científicas en el área de la biotecnología para conseguir nuevos productos en beneficio de la sociedad.
- Con estos datos podemos obtener a futuro películas biodegradables (envoltura en frutas carnosas) en bases al quitosano que aporta a las investigaciones científicas en el área de la biotecnología para conseguir nuevos productos en beneficio de la sociedad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araya, O. et, al. (1995). Alternativas de industrialización del banano y el plátano. San José, CITA-UCR. Consultado en Febrero de 2013. Disponible en: <http://bit.ly/2FwDN7f>

Araya, A. & Meneses, L. (2010). Influencia de Algunos Ácidos Orgánicos Sobre las Propiedades Físico-Químicas de Películas de Quitosano Obtenidas a Partir de Desechos de Cangrejo, 23, 143–148.

Barros, I., Guzmán, L. & Tarón, A. (2015). Extracción y comparación de la quitina obtenida a partir del caparazón de *Callinectes sapidus* y *Penaeus vannameis*, 227–234.

Bolívar, C. & Rojas, A. (1970). Caracterización Química y Biológica de la cascara de plátano Dominica Hartón (*Musa paradisiaca*) verde y madura. *Tecnología*, 12, 42-48.

Conde, M. (2007). Las promesas de la quitina. El segundo polímero natural más abundante. *Revista Ambiente Plástico*.

Marcela, D., Sierra, E., Patricia, C., Orozco, O., Quintana, M. A. & Ospina, W. A. (2013). Quitina y quitosano desde caparazones de *I8(1)*, 260–266.

Pastrana Bonilla, E. (2010) Importancia Industrial de la Quitina. Bioquímica, Facultad de Ingeniería, USCO.

Restrepo, D. (2002). Alternativas de industrialización de plátano: una propuesta. Medellín, CO, Asociación de Bananeros de Colombia. Disponible en: <http://bit.ly/2F8Xww4>

Valbuena, A. C. et al. (2012). Obtención y caracterización de películas de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(3).

Zúñiga, A. (1993). Efecto de diferentes niveles de cáscara de banano sobre la degradabilidad de los forrajes tropicales. San José, CR, UCR., 37.