

NUEVO MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE QUITINA

Luisa M. Díaz Sánchez*

CEQSA Especialidades Químicas S.A., La Uruca, 10107, Costa Rica

Abstract

A simple method for the isolation of chitin is described. It is based on the solubility of the biopolymer in concentrated aqueous HCl at low temperature. The solubility diagram of the system chitin-HCl-H₂O is discussed as well as the kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of the biomaterial. The hydrolytic degradation of the polymer is estimated to be less than 0,3 %, during the procedure.

Key words: Chitin isolation, biopolymers, chito-oligosaccharides.

Palabras clave: Aislamiento de quitina, biopolímeros, quito-oligosacáridos.

I. Introducción

Durante los últimos 10 años, la industria camaronera ha crecido de manera sostenida en toda la zona costera centroamericana. La cosecha de camarón (ya sea por métodos tradicionales de recolección o mediante granjas acuícolas) así como su posterior industrialización significan impactos ambientales no solo en los ecosistemas costeros sino que también afecta de manera indirecta a otros ecosistemas, en particular aquellos asociados con las zonas de depósito de desechos.

De acuerdo a las estadísticas del último Informe del Estado de la Nación [1], la producción de camarones en Costa Rica ha aumentado de manera sostenida durante los últimos años, pasando de cerca de 2 mil toneladas en 1996 a 5 mil toneladas en el 2004.

Del total de camarones producidos, más del 80% se exporta pelado y sin cabeza, lo que corresponde a una tercera parte de la masa bruta de los crustáceos. Esto significa que en el país quedan más de 1500 toneladas anuales de esos residuos. Estos residuos que permanecen en las zonas costeras de Costa Rica representan problemas de contaminación de acuíferos y de salud en las áreas aledañas a los vertederos en los

* Dirección actual: Cámara de Industrias de Costa Rica, ldiaz@cicr.com

que se depositan, ya que actúan como atractores de plagas que son vectores de propagación de enfermedades infecciosas, incrementando con esto los problemas sociales y ambientales asociados a esas zonas.

El desarrollo de una comunidad vecina a un relleno sanitario o vertedero de residuos (desechos) es un problema de difícil solución. Sin embargo, la utilización de algunos residuos como fuente de materias primas se ha planteado como una oportunidad viable para mejorar las condiciones socio-económico-ambientales de esas zonas.

Los planteamientos actuales permiten a los *buzos* recuperar algunos materiales que son fácilmente reprocesables o valorizables. La posibilidad de aprovechar los residuos de la industria camaronera como una fuente de quitina representa un avance en la visión de aprovechamiento de residuos que se tiene en el país y una posibilidad real de mejorar condiciones para algunos grupos sociales.

La quitina, polímero natural de la β -D-N-acetilglucosamina, se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza. Se estima que la biosfera produce anualmente alrededor de unos 100 millardos de toneladas de este material [2]. Es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y se encuentra en los exoesqueletos de crustáceos, artrópodos y hongos.

La quitina y sus derivados son biopolímeros de amplio uso en agricultura e industria alimentaria, farmacéutica o del plástico. Se han elaborado productos nutracéuticos [3], nematocidas y funguicidas para uso agrícola [4], aditivos alimentarios a base del derivado desacetilado de la quitina (quitosano) [3,5], algunos tipos de plásticos biodegradables [3] y para el tratamiento de aguas residuales [6].

La metodología tradicional de obtención de quitina [7-9], a partir de residuos de la industria camaronera, si bien ofrece una posibilidad de desvío de contaminantes, utiliza una cantidad de materiales y energía que hace el proceso en su totalidad poco sustentable.

De esa manera se describe una metodología sencilla que requiere menor cantidad de energía y materiales, minimizando con esto el impacto ambiental de la actividad de recuperación de la quitina. Esto significa un aporte a las externalidades ambientales positivas, relacionadas con la recuperación de quitina de los residuos de la industria camaronera.

II. Materiales y métodos

Obtención de quitina. En la obtención de quitina por los métodos tradicionales, se parte de material bruto seco y molido que ha sido previamente desengrasado en caliente con NaOH diluido. En contraposición, la metodología propuesta parte directamente de exoesqueletos de camarón seco y molido, producidas al descascarar las piezas de manera mecanizada.

El material seco y molido se disuelve en HCl concentrado (12 mol/dm^3) en frío ($0 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ }^\circ\text{C}$). Se requiere $0,20 \text{ dm}^3$ del ácido para disolver entre $0,5 \text{ kg}$ y $1,0 \text{ kg}$ de exoesqueleto, con tiempos de extracción no superiores a los 20 minutos.

Concluido ese tiempo, se filtra la disolución para eliminar el material no disuelto. Posteriormente se diluye con una cantidad de agua igual a tres veces el volumen inicial, se neutraliza con NaOH y adiciona más agua, si fuera necesario, para asegurar la total precipitación del biopolímero. El precipitado es lavado con agua y sometido a posterior secado.

El espectro de absorción IR del producto obtenido muestra absorciones en 3500 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1650 cm^{-1} (banda de amida I, $\nu\text{C=O}$) y 1550 cm^{-1} (banda de amida II, δNH).

Determinación del diagrama de solubilidad quitina-HCl-H₂O. Se siguió el siguiente procedimiento. Muestras de quitina desde 0,3 g hasta 2 g se disolvieron en 10,00 cm³ de HCl concentrado, a 22 °C. Se agregó (con bureta) la cantidad necesaria de H₂O destilada, hasta inicio de turbidez. Las cantidades relativas de los tres componentes en este punto de equilibrio de solubilidad, se graficaron en ejes triangulares, como se muestra en la Figura 1.

Velocidad de degradación hidrolítica de la quitina. Se midió la velocidad de hidrólisis ácida de la quitina a 22 °C. Se disolvió 1 g del material sólido en 30 cm³ de HCl concentrado. La evolución de la reacción de hidrólisis se siguió midiendo la aparición de azúcares reductores, por medio del método del ácido dinitrosalicílico. [10] El resultado de las mediciones instantáneas se expresó como concentración de N-acetilglucosamina, expresado como mg/cm³. Los datos se evaluaron siguiendo un esquema cinético de primer orden en quitina. El resultado se muestra en la Figura 2.

III. Resultados y discusión

El método de aislamiento propuesto se basa en la solubilidad de la quitina en mezclas de agua y HCl. La quitina se degrada en sus oligopolímeros por acción del ácido hasta llegar a formar el clorhidrato de glucosamina.

La velocidad de esta reacción se encuentra dominada principalmente por la temperatura y la concentración del ácido utilizado [11]. Así en condiciones de baja temperatura, aún con tiempos prolongados de exposición, no ocurre hidrólisis apreciable, sin embargo a temperatura ambiente y utilizando ácido concentrado, la reacción se espera que ocurra en magnitud significativa.

Por esa razón el control de tiempo y temperatura de la extracción son las variables más importantes para asegurar un buen rendimiento del aislamiento, sin poner en riesgo la integridad macromolecular del polímero, ni la calidad del producto obtenido.

Solubilidad de la quitina en mezclas ácido-agua. La metodología desarrollada se basa en la solubilidad de la quitina en ácido clorhídrico a bajas temperaturas y la utilización de su insolubilidad en agua para recuperar el polímero por precipitación.

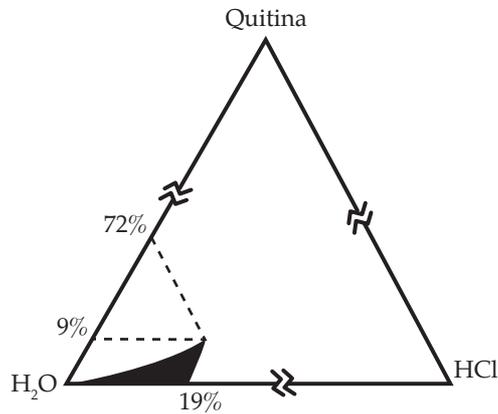


Figura 1. Diagrama de solubilidad del sistema quitina-agua-HCl, a 22°C.

La Figura 1 muestra el diagrama de solubilidad de la quitina en mezclas de H₂O y HCl. Tal como se observa, solamente existe un ámbito de composiciones muy limitado. Una composición relativa de mezcla quitina:HCl:H₂O de 72:19:9 es adecuada para lograr la disolución del polímero. A pesar de la limitación en el ámbito de proporciones este es suficiente para determinar que una relación en masa del 19% de HCl, logra disolver quitina que luego precipita, por dilución con agua.

Velocidad de hidrólisis de la quitina. Para la determinación de las condiciones óptimas de extracción se determinó la velocidad de hidrólisis ácida de la quitina a 22 °C en ácido clorhídrico concentrado (12 mol/ dm³), con el objetivo de determinar la magnitud de degradación hidrolítica que ocurre durante el proceso de aislamiento.

La Figura 2 muestra los resultados de dos experimentos, de los cuales se obtiene la constante de pseudo-primer orden de $0,36 \pm 0,06 \text{ h}^{-1}$:

$$\frac{-d[\text{Quitina}]}{dt} = (0,36 \pm 0,06) \text{ h}^{-1} [\text{Quitina}]$$

La energía de activación para la hidrólisis ácida de la celulosa y la quitina es de 125 kJ mol⁻¹. [12] Se puede calcular que la velocidad específica de reacción a 0 °C es igual a $5,9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Este valor permite estimar que en el proceso de aislamiento, la quitina experimenta un máximo de 0,3% de degradación en media hora. Como el material se procesa en tiempos inferiores a media hora, no parece que sea significativo el grado de hidrólisis que sufre la quitina por el método propuesto.

Comprobación de la naturaleza del material extraído. El espectro IR del producto obtenido se muestra en la Figura 3. Las bandas de absorción en 3500 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ y 1550 cm⁻¹ comprueban la naturaleza molecular del producto obtenido. [13].

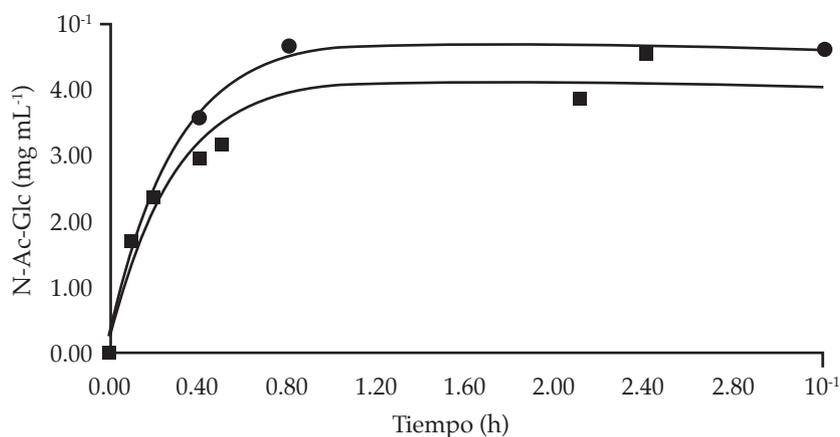


Figura 2. Hidrólisis ácida de la quitina a 22 °C, en HCl 12 mol/dm³.

Tal y como ha señalado Daly [8] uno de los principales limitantes para el incremento en el uso de la quitina y sus derivados es el costo del aislamiento de ésta, en particular por la variabilidad del precio internacional del NaOH y los consumos de energía asociados a los procesos tradicionales de extracción.

La baja proporción en masa de ácido clorhídrico necesario para lograr la disolución de la quitina y posterior precipitación con agua, es precisamente lo que ofrece una ventaja en el método propuesto. La disolución de quitina en ácido clorhídrico en bajas cantidades de ácido clorhídrico no parece favorecer la hidrólisis del polímero sino mas bien la disolución del mismo.

Esta característica es la que hace del método una alternativa, que no solo asegura la calidad adecuada del producto sino una alta eficiencia en la obtención del mismo. Este método no solo ofrece un menor costo energético y en materiales sino que ambientalmente también es mas adecuado.

La metodología desarrollada para la extracción de quitina ofrece la ventaja de utilizar una menor cantidad de energía y productos químicos, que posteriormente deben ser tratados previo a su disposición final. En el proceso tradicional, se incluyen pasos de desengrasado con NaOH al 25% en caliente seguido de lavado y secado, desmineralización con HCl diluido y nuevamente lavado, secado y molido del producto final.

Es evidente que este método ofrece ventajas comparativas tanto desde el punto de vista económico como ambiental, ya que permite obtener un producto de alta calidad y menor impacto ambiental.

El rendimiento obtenido por este método es de 85 a 90% en base seca respecto a la cantidad esperada, de acuerdo a los análisis del material de partida (40% - 50% de carbonatos de calcio y magnesio, 40% - 50% de quitina y 1,5% - 2,5% de sílice) [14].

IV. Referencias

- [1] Programa Estado de la Nación (Costa Rica). Duodécimo informe Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible. Costa Rica, **2006**, Estadísticas ambientales.
- [2] Cutler, H.G (Ed) Biologically active natural products. Potencial use in agriculture. *ACS Symposium Series 380*, ACS: Washington, D.C., **1988**, Cap. 31.
- [3] Bannawach Bio-Line Co., Ltd. Tailandia. Consultado Junio de 2007 <http://www.bioline.co.th>
- [4] a) Spiegel, Y., Cohn, E., Chet, I. Use of chitin for controlling plant parasitic nematodes. Part I., *Plant and Soil*, **1986**, 95, 87-95; b) Spiegel, Y., Cohn, E., Chet, I. Use of chitin for controlling plant parasitic nematodes. Part II. Mode of action., *Ibid.*, **1987**, 98, 37-345; c) Spiegel, Y., Cohn, E., Chet, I., Golper, S. Sharon, E., Use of chitin for controlling plant parasitic nematodes. Part III. Influence of temperature and nematicidal effect, mineralization and microbial population buildup. *Ibid.*, **1988**, 109, 251-256.
- [5] Hirano, S., Itakura, C., Seino, H., Akiyama, Y., Nonaka, I., Kanbara, N., Kawakami, T. Chitosan as an ingredient for domestic animal feeds. *J. Agric. Food Chem.*, **1990**, 38, 1214-1217.
- [6] Fornaro, E., Uso de quitina y/o sus derivados en el saneamiento de suelos y fluidos contaminados, *Pat. Eur.* 0962492, 08 de diciembre de 1999.
- [7] Argüelles, V.M., García, I., Oviedo, D. Nieto, J.M., Peniche, C. Diseño de un proceso tecnológico para el aprovechamiento del cefalotórax de langosta. *Tecnología Química (Cuba)*, **1988**, 1, 51-59.
- [8] Daly, W.H. Chitin and Chitosan, Under-utilized Resources, 2004, Departamento de Química, Universidad Estatal de Lousiana, Baton Rouge, Lousiana, EUA. Descargado mayo de 2007, <http://ms-biomass.org/conference/2004/presentations04.htm>
- [9] Majtán, J., Biliková, K., Markovič, O., Kogan, G., Šimúth, J. Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). *International Journal of Biological Macromolecules*, **2007**, 40, 3, 237-241.
- [10] Miller, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Anal. Chem.*, **1959**, 31 (3), 426-428.

- [11] Kikkawa, Y.; Kawada, T.; Furukawa, I.; Sakumo, T. A convenient preparation of chito-oligosaccharides by acid hydrolysis. *J. Fac. Agric., Tottori Univ.*, **1990**, 26, 9-17.
- [12] Kirk, R.E., Otlmer, D.F. *Enciclopedia de tecnología química*, ed. Española, UTHEA:México, **1963**, pp 423-431.
- [13] Mateescu, G.H.D. Infrared spectroscopy: Applications in organic chemistry, ed. inglesa, Editura tehnica Bucarest: Bucarest, 1972, p. 103.
- [14] Díaz Sánchez, L.M. *Evaluación preliminar del exoesqueleto de camarón (Penaeus spp) como fuente de quitina*, Tesis de licenciatura en Química, Universidad de Costa Rica: Ciudad universitaria Rodrigo Facio, **1996**.

