Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones

Zulay Mármol^{1*}, Gisela Páez¹, Marisela Rincón¹, Karelen Araujo¹, Cateryna Aiello¹, Cintia Chandler¹ y Edixon Gutiérrez^{2,3}

¹ Laboratorio de Tecnología de Alimentos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela. *zulaymarmol@gmail.com

² Centro de Investigación del Agua (CIA). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

³ Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

Recibido 05-04-11 Aceptado 20-05-11

Resumen

La quitina es un polisacárido muy abundante en la naturaleza, principalmente en crustáceos, insectos y hongos. Posee una estructura lineal de alto peso molecular constituida por unidades de N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces β -D (1,4). Es altamente insoluble y presenta baja reactividad. La desacetilación parcial de quitina da lugar al quitosano, con mejores propiedades de reactividad y solubilidad. En esta investigación se presenta una revisión de las aplicaciones de estos biopolímeros que en los últimos años han sido objeto de una creciente atención debido a sus amplias posibilidades de aplicación en variados sectores como la industria alimenticia, tratamiento de aguas y en la agricultura.

Palabras clave: Quitina, quitosano, aplicaciones.

Chitin and Chitosan friendly polymer. A review of their applications

Abstract

Chitin, an abundant polysaccharide in nature, is mainly found in crustaceans, insects and fungi. Has a linear structure of high molecular weight consisting of units of N-acetyl-D-glucosamine linked by β -D (1.4). It is highly insoluble and has low reactivity. Partial deacetylation of chitin gives rise to chitosan, with better reactivity and solubility properties. This research presents a review of the applications of these biopolymers, which in recent years have been receiving increased attention because of its wide applicability, as the food industry, water treatment and agriculture.

Key words: Chitin, chitosan, applications.

Introducción

La industria procesadora de mariscos (camarón, cangrejos, etc.), es altamente generadora de desechos sólidos debido a que del 75% - 85% del peso vivo de estos son desechos (conchas, cabezas y patas) que contaminan el medio ambiente y se convierten en una carga económica para las industrias procesadoras, porque su eliminación es problemática y costosa [1].

En la actualidad existen alternativas tecnológicas para el aprovechamiento de estos desechos y su conversión en productos de utilidad como lo son la quitina y el quitosano. Los residuos del procesado del marisco contienen en general un 14-35% de quitina asociada con proteínas (30-40%), lípidos, pigmentos y depósitos de calcio (30-50%), estimándose por tanto una producción mundial anual de quitina en los residuos de unas 120.000 toneladas [2]. En Venezuela la producción de camarón se incrementó en 27,6% al pasar de 10.482 toneladas en 2009 a 13.368 toneladas para 2010 [3].

Actualmente la quitina se obtiene principalmente del exosqueleto de crustáceos industrialmente procesados, tales como langosta, cangrejo y camarón. El uso creciente de la quitina, así como de sus derivados, ha sido motivado al hecho de que, al contrario de los derivados del petróleo, ésta se obtiene de los subproductos de las industrias pesqueras, fuente naturalmente renovable, no tóxica y no alergénica; además, antimicrobiana y biodegradable[4].

La quitina es la sustancia orgánica más abundante en la naturaleza después de la celulosa [5], es un biopolímero lineal (Figura 1), altamente insoluble en agua, propiedad esta que limita sus aplicaciones; se disuelve rápidamente en ácidos concentrados, en algunos fluoroalcoholes y soluciones al 5% de cloruro de litio, lo que la hace poco práctica para su aplicación [6] y presenta baja reactividad. Otras propiedades relevantes de este biopolímero son su alto peso molecular y su estructura porosa favoreciendo una elevada absorción de agua [7].

Figura 1. Estructura de la quitina. [8]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C=O} \\ \text{C=O} \\ \text{C=O} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5$$

El quitosano es la forma N-desacetilada de la quitina (Figura 2), es una modificación de la quitina y posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad. Se obtiene al sustituir los grupos acetamido de esta por grupos amino, al tratar la quitina con álcalis fuertes [9]. Se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable [10,11].

Figura 2. Estructura química del quitosano [8]

Se disuelve fácilmente en soluciones diluidas de la mayoría de los ácidos orgánicos tales como: ácido fórmico, acético, cítrico y tartárico, y también en ácidos minerales diluidos a excepción del ácido sulfúrico [12]. Su grado de desacetilación (DD) varía desde un 60% hasta un 90% y los pesos moleculares (MW), se reportan de 50 hasta 2000 KDa, atribuyéndose esta heterogeneidad a la falta de control durante el procesamiento [13].

En este artículo se consideran brevemente algunas de las principales aplicaciones de la quitina y el quitosano en el campo de alimentos y bebidas, en el tratamiento de aguas y en la agricultura.

Obtención de quitina y quitosano de las conchas de crustáceos

En general la quitina es obtenida por métodos químicos a partir de conchas de crustáceos que incluyen tratamientos con álcalis y ácidos, con modificación de condiciones como la temperatura, tiempo de reacción, concentración de álcalis y ácidos, entre otros. aunque es importante señalar a la industria de la fermentación basada en hongos como otra fuente de quitina.

Para llevar a cabo el proceso de obtención de la quitina, las conchas ya en el laboratorio, se limpian, secan, muelen hasta pulverizarse y se someten a un proceso de hidrólisis ácida, utilizando ácido clorhídrico, el cual convierte a los carbonatos en cloruros y solubiliza los minerales, básicamente el calcio. Una vez desmineralizadas, se aplica una hidrólisis alcalina, pues el álcali que se usa rompe la estructura de la matriz y hace solubles las proteínas, las cuales arrastran consigo grasas y pigmentos, componentes todos que constituyen el caparazón. Después de estas dos etapas se obtiene la quitina en polvo, la cual no es soluble en agua, lo que la hace poco práctica para su aplicación [14, 15, 16, 17].

La quitina obtenida según el procedimiento anterior se somete a un proceso llamado "desacetilar", que significa quitar de la quitina parte de su estructura, el grupo acetilo, por tratamiento con álcali fuerte a altas temperaturas para obtener quitosano [16].

La presencia de grupos aminas en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como la reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, agricultura, etc. [8]

Aplicaciones de la quitina y el quitosano

Las aplicaciones de la quitina y quitosano son muy amplias, existiendo sectores en los que su utilización es habitual y conocida, y otros en los que constituye actualmente una interesante vía de investigación. A continuación se muestran algunas de las aplicaciones de estos biopolímeros.

1) Industria de alimentos y bebidas: En la industria alimentaria la quitina y el quitosano tienen usos como aditivos en los alimentos (espesantes, gelificantes y emulsificantes), como recubrimientos protectores comestibles y en procesos industriales como la recuperación de proteína de desechos de ovoproductos para alimentación animal [18], como clarificadores en industrias de bebidas (agua, vino, zumo de manzana y zanahoria) sin afectar el color [19].

En bebidas como los vinos blancos el oscurecimiento es probablemente uno de los mayores problemas en su comercialización. Este suele ir acompañado de alteraciones en otros caracteres organolépticos además del color, tales como el aroma y el sabor que provocan rechazo del consumidor. Numerosos estudios han identificado la reactividad química de los compuestos fenólicos como la principal causa de las alteraciones [20].

Investigadores de la Universidad del Zulia [21] evaluaron el contenido de polifenoles totales en vino blanco tratado con quitina de elaboración propia como adsorbente. Se comparó el comportamiento

con quitina comercial y con el adsorbente comúnmente usado en enología, Caseínato de potasio. Al vino obtenido se le determinó el contenido de polifenoles totales, catequinas, color, acidez total, pH y etanol durante tres meses de almacenamiento. El vino tratado con quitina de elaboración propia, presentó el mas bajo contenido de catequinas, polifenoles totales y color durante el período de almacenamiento considerado, corroborando la afinidad de la quitina con los compuestos fenólicos, especialmente las catequinas.

En cuanto a los recubrimientos comestibles, las películas con quitosano son resistentes, duraderas y flexibles, con propiedades mecánicas similares a polímeros comerciales de fuerzas medias. La acción de quitina-quitosano como protector de alimentos frente a microorganismos como bacterias, levaduras y hongos es interesante para la obtención de alimentos mínimamente procesados y para retrasar la aparición de malos olores en la carne. Concentraciones mayores al 0.02% protegen frente a *Escherichia coli*. La acción antimicrobiana la realizan privando a los microorganismos de iones vitales (Cu), bloqueando o destruyendo la membrana, filtrando constituyentes intracelulares, y formando complejos polielectrolíticos con polímeros ácidos y células de superficie [22].

2) Tratamiento de aguas: es una de las áreas de mayor importancia ya que tanto la quitina como el quitosano son materiales ambientalmente amigables, entre los principales usos en esta área se tiene: como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad [18]; como floculante para remoción de partículas coloidales sólidas y aceites, y para la captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas [10].

El quitosano ha mostrado ser un buen coagulante en la potabilización de las aguas, sin embargo son pocas las investigaciones desarrolladas sobre su efectividad en aguas de residuales complejas como las aguas de producción de petróleo (APP). Investigadores de la Universidad del Zulia [23] realizaron un estudio donde se evaluó el uso del quitosano como coagulante durante el tratamiento de APP, demostrando su eficiencia en la remoción de turbidez, color, DQO e hidrocarburos, lo que representa una alternativa de tratamiento para estas aguas. La presencia de los grupos aminos en su estructura le confieren capacidad para coagular sustancias coloidales, además de que su uso permite aumentar la acción de coagulantes inorgánicos convencionales [24]. Razón por la cual es muy atractivo su uso como coagulante en el tratamiento de aguas industriales [25]

Algunos estudios vinculan al aluminio y sus derivados usados como agente floculantes en tratamiento de aguas para consumo humano con enfermedades tan graves como el Mal de Alzheimer, por lo que en la Universidad de los Andes [10] la quitina y el quitosano han sido ensayados para estos fines y los resultados se están aplicando en algunos procesos de desmetalización, coagulación y floculación.

3) En la agricultura. La quitina y sus derivados son efectivos en el control de enfermedades y plagas vegetales. Sus mecanismos de acción están vinculados a su estructura química. Pueden actuar sobre el organismo patógeno, o inducir mecanismos defensivos en las plantas, contra varias enfermedades vegetales antes y después de la cosecha. La adición de quitina y sus derivados al suelo, favorece el crecimiento y la actividad de muchos organismos quitinolíticos, por un efecto sinérgico. Estos constituyen controles biológicos y enemigos naturales de muchos agentes causales de enfermedades y plagas vegetales. Además, favorecen el crecimiento y desarrollo de microorganismos beneficiosos que establecen relaciones simbióticas con las plantas, tales como las micorrizas o especies del género *Rhizobium*. A su vez, incrementan la población y la actividad microbiana en el suelo, lo que mejora la disposición de nutrientes y sus propiedades. Como reguladores del crecimiento, aceleran la germinación de las semillas, el vigor de las plantas, y el rendimiento agrícola. Por tanto, por su gran potencial de aplicación en la agricultura, se augura que se utilizarán con una mayor extensión, principalmente como sustitutos de los actuales plaguicidas químicos o como reguladores del crecimiento de las plantas [7].

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, CONDES, de la Universidad del Zulia, el financiamiento a esta investigación.

Referencias bibliográficas

- 1. Gildberg, A., Stenberg, E.A. A new process for advanced utilization of shrimp waste. Process Biochemistry 36, (2001) 809-812
- 2. Pastrana Bonilla, Eduardo . (2010) Importancia Industrial de la Quitina. Bioquimica, Facultad de Ingeniería, USCO. http://eduardo-pastrana.blogspot.com/ Fecha de recuperación: 24-04-2010
- 3. Giménez, Gilberto. Producción acuícola aumentó en 9,2% en 2010. www.minci.gob.ve (2011).
- 4. C.K.S. Pillai, Willi Paul, Chandra P. Sharma. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Progress in Polymer Science 34 (2009) 641–678
- Sastoque Cala L., Mercado Reyes M., Martínez Salgado, M., Quevedo Hidalgo, B., Pedroza Rodríguez, A. Producción de quitinasas extracelulares con una cepa alcalófila halotolerante de Streptomyces sp. aislada de residuos de camarón. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 6 Nº 2 (2007) 137-146
- 6. Investigación y Desarrollo. La quitina y su potencial industrial. Disponible en: me://A:/La quitina y su potencial industrial. Htm (2000).
- 7. Ramírez Miguel Á, Rodríguez Aida T, Alfonso Luis, Peniche Carlos. Chitin and its derivatives as biopolymers with potential agricultural applications. Biotecnología Aplicada v.27 n. 4; (2010) 270-276.
- 8. Lárez Cristóbal . Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 4(2) (2003) 91-109.
- 9. Mármol Pérez, Zulay. Alternativas tecnológicas para el Aprovechamiento de las conchas de Camarón. Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Titular. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. Escuela de química. (2003) 56p.
- 10. Lárez, C.. Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. Avances de Química 1: (2006) 15-21
- 11. Niquette, P., F. Monette, A. Azzouz y R. Hausler. Impacts of substituting aluminium-based coagulants in drinking water treatment. Review article. Water Qual, Res. J. Canada 39: (2004) 303-310
- 12. Gauna, M., y Nuñez, N. Efecto del ultrasonido en la desacetilación de quitina de conchas de camarón. Trabajo especial de grado para optar al título de ingeniero químico. Universidad del Zulia. (2004) p.55
- Ramirez, L., Plascencia, M., Huerta, S., Vázquez, H., Shirai, K. Obtención y caracterización de quitinas parcialmente desacetiladas mediante tratamiento biológico-químico. VIII Simposio Latinoamericano de polímeros, II Simposio Iberoamericano de Quitina. México. Libro de resúmenes. (2002). 593-594
- 14. Ramones, E., Páez, G.; Mármol, Z.; Ferrer, J.; M. Rincón. Producción de Quitinasa Extracelular de Serratia marcescens QM B1466 utilizando quitina del desecho de conchas de camarones. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Univ. Zulia, Vol.20, N°3, (1997) 215-222.
- 15. Conde, Mónica. Las promesas de la quitina. El segundo polímero natural más abundante. Revista Ambiente Plástico. (2007). www.ambienteplástico.com

- 16. Mármol Zulay, Gutiérrez Edixon, Páez Gisela, Ferrer José, Rincón Marisela. Desacetilación termoalcalina de quitina de conchas de camarón. Rev. Multiciencias. Vol. 4, Nº 2. (2004) 91-95.
- 17. Díaz Isabel. Incidencia del orden de los tratamientos ácido y alcalino en la obtención de quitina de conchas de camarón. Trabajo especial de grado para obtener el título de Ingeniero Químico, LUZ. 2006.
- 18. Hernández, Y. La quitina y la quitosana, polisacáridos animales de gran importancia. Departamento de Bioquímica del centro universitario José Martí. Habana, Cuba (2004)
- 19. Knorr Dietrich. Recovery and Utilization of Chitin and Chitosan in Food Processing Waste ManagmentFood Technology. (1991). 85-94.
- 20. Barón, M.; Mayén, M., Medina, M. y Mérida J. Efecto de dos métodos de clarificación sobre la evolución del color y la fracción de polifenoles en vino blancos finos. Facultad de Ciencias, departamento de Química Agricola y edafología. Universidad de Córdoba, España. (1998). p 99
- 21. Mármol Z., Cardozo J., Carrasquero S., Páez G, Chandler C., Araujo K. y Rincón M. Evaluación de polifenoles totales en vino blanco tratado con quitina. Rev. Fac. Agron. (LUZ). (2009), 26: 423-442.
- 22. Peral Irene, Gartzia, Irene. Elementos valiosos en los residuos de industrias transformadoras de productos de la pesca: Quitina-Quitosano y sus aplicaciones. Sustrae. Revista Agropecuaria. 58. (2001) 52-54
- 23. Yaxcelys Caldera, Nikceli Clavel, Douglas Briceño, Asdrúbal Nava, Edixon Gutiérrez, Zulay Mármol. Quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo. Boletín del Centro de Investigaciones biológicas. Vol. 43. (2009) 541-555.
- 24. Gacén, J y I. Gacén. Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles. Boletin Intexter UPC 110: (1996) 67-71.
- 25. Emelko, M., Brown, T. Chitosan coagulation at low, cost-effective doses: Impacts on filtration of particles and pathogens. Chemical Water and Wastewater Treatment 8: (2004) 183-189.