

Agroindustria

Caracterización de quitina y quitosano obtenidos a partir de residuos de camarón y micelio de *Aspergillus niger*

¹Jeffersson Paz N.*, ²Rubén D. Galvis, ³Rubén A. Vargas Z., ²Ana C. Agudelo H.

¹Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. ²Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. ³Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad del Valle, Cali
*e-mail: jpazn@unal.edu.co

Palabras clave: Residuos de camarón, *Aspergillus niger*, micotoxinas, micelio, hongo, quitina.

La industria pesquera de crustáceos, entre ellos el camarón, genera altos volúmenes de residuos provenientes de los exoesqueletos y cabezas, que alcanzan en Colombia un promedio de 40% del total de pesca. Entre los principales emplazamientos pesqueros en la costa Pacífica colombiana se encuentran los puertos de Buenaventura y Tumaco donde, además de pesca de arrastre, la acuicultura contribuye con un porcentaje significativo de residuos. Por otra parte, la industria biotecnológica, en especial la producción de ácido cítrico, genera residuos de biomasa de hongos como *Penicillium* y el *Aspergillus* en grandes proporciones que producen malos olores, atraen plagas y contaminan el suelo y el agua. Un manejo adecuado de estos residuos permite su aprovechamiento a través de la extracción de quitosano, que es un biopolímero de amplio uso en aplicaciones tecnológicas como piel sintética, soporte para inmovilización enzimática y conductores iónicos, entre otros. En este trabajo se realizó la extracción de quitina y quitosano a partir de residuos de camarón y micelio del hongo *A. niger* y se caracterizaron a través de métodos físicos y químicos.

Materiales y métodos

El residuo seco de micelio de *A. niger* con tamaño de partícula < 500 µm fue suministrado por la empresa Sucromiles S.A. (Palmira-Colombia). Los residuos de camarón fueron recolectados en pequeños expendios en el puerto de Tumaco, Colombia, y secados y molidos a un tamaño de partícula < 1 mm. Se hizo un análisis proximal con utilización de los métodos de la Asociación Oficial de Análisis Químico (AOAC), números 934.01, 942.05 y 976.05. Para la extracción de quitina y quitosano se empleó una modificación del método ácido-base tradicional (Abdou, 2008; No *et al.*, 2003; Kurita *et al.*, 1993). La desproteínización se realizó con una solución de NaOH 1 N; la desmineralización, con una solución de HCl 1 N; y la desacetilación, con una solución de NaOH al 45 % (p/v). Las muestras fueron analizadas por triplicado. Para la recuperación de proteína, el sobrenadante del proceso de desproteínización fue llevado hasta un pH 4.5 logrando la coagulación de las proteínas en solución. La quitina y el quitosano se caracterizaron mediante FTIR (en un rango de 400 a 4.000 cm⁻¹), TGA y DSC. Las mediciones de TGA se desarrollaron en crisoles de aluminio de 6 mm de diámetro, en un rango entre 30 y 300 °C, con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Las mediciones de DSC se realizaron en crisoles de aluminio 6 mm, se empleó un crisol vacío como referencia; el barrido se ejecutó en rangos de temperatura entre -40 y 200 °C con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Se hizo titulación potenciométrica para determinar el porcentaje de desacetilación, para lo cual el quitosano fue disuelto en una solución estándar de 0.1 M de HCl. Como agente titulante se empleó una solución estándar de NaOH 0.05 M, con agitación continua; la medición del pH se efectuó hasta alcanzar un valor final de 13. Los datos experimentales fueron sometidos a análisis de varianza (Anova) empleando el software Star Graphics y las herramientas estadísticas de Excel de Microsoft Office 2003. Se empleó un test de rango múltiple para determinar las diferencias significativas entre las medias, dentro de un nivel de confianza del 95%.

Resultados y discusión

Se encontraron valores de 33.2% de proteína y 44.4% de minerales para los residuos de camarón. En cambio para *A. niger* estos valores fueron de 14.9 y 1.31%, respectivamente. El balance de masa

después del proceso de desmineralización mostró que el rendimiento de quitina en bruto fue de 39.6 % para *Aspergillus*. y de 24.6 % para camarón. El rendimiento en quitosano a partir de residuos de camarón y *Aspergillus* fue de 15.4 y 10.4%, respectivamente. La recuperación de proteína para los residuos de camarón fue del 80% y de 16% para los residuos de *Aspergillus*.

El quitosano obtenido a partir de camarón mostró un porcentaje de desacetilación de 75% y un peso molecular de 180.000 kDa. En cambio, estos parámetros para el quitosano obtenido a partir de micelio fueron 65% y 160.000 kDa, respectivamente. El espectro FTIR de quitina de camarón mostró señales características de la molécula de este compuesto tales como: una banda a 1.626 cm⁻¹, la cual podría estar asociada con el alargamiento del enlace C-N. A 1540 cm⁻¹ se ubica la banda de deformación del enlace N-H y a 3096 cm⁻¹ la correspondiente al alargamiento del enlace N-H. El espectro FTIR de quitina de *Aspergillus* mostró que a la frecuencia de 3.096 cm⁻¹, que corresponde a la tensión del enlace N-H, hay solapamiento con la frecuencia de 3.455 cm⁻¹ correspondiente a la tensión de los enlaces O-H provenientes de polisacáridos como almidones y celulosa. El análisis TGA para la quitina obtenida a partir de los residuos de camarón y *Aspergillus* mostró estabilidad térmica en el rango 30-250°C. En ese mismo rango de temperatura, el quitosano obtenido de ambos residuos mostró una pérdida monotónica decreciente de peso, siendo en total de 33 % hasta 250°C, por tanto, fue térmicamente menos estable que la quitina, lo cual puede ser debido a un proceso lento de sublimación. Los análisis DSC de quitina de ambos residuos mostraron una temperatura media de fusión de 74°C y entalpía alrededor de 315 (J/g). Para el quitosano obtenido de residuos de camarón la entalpía fue de 494 (J/g), y de 590 (J/g). Estos resultados en la entalpía de fusión indican que el quitosano obtenido de *A. Niger* es más cristalino que el de residuo de camarón y estos, a su vez, de mayor cristalinidad que la quitina. La temperatura media de fusión para el quitosano obtenido de ambos residuos fue de 76°C.

Conclusiones

- El alto porcentaje de proteína cruda (33.2%) de los residuos de camarón, así como el alto porcentaje de proteína recuperada (80%) como subproducto de la desproteización hace viable proponer el aprovechamiento de la proteína recuperada como fuente proteica.
- El mayor rendimiento en quitina en bruto a partir de *Aspergillus* (39.6%) se puede atribuir a otros constituyentes estructurales del hongo como la celulosa.
- El quitosano extraído del camarón mostró un porcentaje de desacetilación de 75%, y para el quitosano extraído de *Aspergillus* este parámetro fue de 65%. Lo anterior permite concluir que el quitosano producto del camarón es de mejor calidad que el obtenido de *Aspergillus*.
- No se encontraron diferencias entre los parámetros de peso molecular y estabilidad térmica para la quitina y el quitosano extraído de camarón y micelio de *Aspergillus*.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la División de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira, DIPAL, a través del proyecto Quipú 2020100626. Los autores agradecen al Laboratorio de Nutrición Animal de la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira y al Laboratorio de Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos de la Universidad del Valle por el apoyo en equipos e infraestructura.

Referencias

- Abdou, E. S.; Nagy, K. S.; y Elsabee, M. Z. 2008. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technol.* 99:1359-1367.
- Kurita, K.; Tomita, K.; Tada, T.; Nishimura, S. I.; e Ishii, S. 1993. Reactivity characteristics of the new chitosan. *Polimer Bull.* 30:429-433.
- Cai, J.; Yang, J.; Du, Y.; Fan, L.; Qui, Y.; Li, J.; y Kennedy, J. F. 2006. Enzymatic preparation of chitosan from the waste *Aspergillus niger* mycelium of citric acid production plant. *Carbohydrate Polymers* 64:151-157.
- Kyoung, D.; Kyoon, H.; y Prinyawiwatkul, W. 2007. Physical characteristics of decolorized chitosan as affected by sun drying during chitosan preparation. *Carbohydrate Polymers* 69:707-712.
- No, H. K.; Lee, S. H.; Park, N. Y.; y Meyers, S. P. 2003. Comparison of physicochemical, binding, and antibacterial properties of chitosans prepared without and with deproteinization process. *J. Agric. Food Chem.* 51:7659-7663.
- Tan, T.; Wang, B.; y Shi, X. 2002. Separation of chitosan from *Penicillium Chrysogenum* Mycelium and its Applications. *J. Bioactive Compatible Polymers* 17:173
- Teng, W. L.; Khor, E.; Tan, T. K.; Lim, Y.; y Tan, C. 2001. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydrate Res.* 332:305-316.