



**Vol. 27, No 1, 2**  
**Enero - Junio 2019**

# CIENTÍFICA



**An International Refereed Scientific Journal**  
**of the Facultad Experimental de Ciencias**  
**at the Universidad del Zulia**

Esta publicación científica en  
formato digital es continuidad  
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA 27 (1,2), 45 - 53, 2019  
Maracaibo, Venezuela

DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.5593128>

## Estudio cinético de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos empleando cromatografía iónica

**Reinaldo Atencio,<sup>\*1,3</sup> Ana C. Valbuena,<sup>1</sup> Adrián Chavez,<sup>2</sup> Guillermo Valbuena,<sup>2</sup> Joan Vera-Villalobos<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes (LaMTE). Centro de Investigación y Tecnología de Materiales (CITeMa/IVIC-Zulia). Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Maracaibo, Venezuela

<sup>2</sup>Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Edo. Zulia, Venezuela.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Departamento de Ciencias Química y Ambientales. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador.

Recibido: 06-05-2019 Aceptado: 25-06-2019

### Resumen

En este trabajo se determinó la cinética de la N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos a través del seguimiento del acetato producto de la reacción como monitor. La concentración del acetato durante el tiempo de reacción se determinó utilizando cromatografía iónica cada 10 min durante 5 horas a 100 °C en NaOH al 50 % m/v, en relaciones m:v de 5:150, 10:150, 15:150 y 20:150, mostrándose éstas como reacciones de una sola etapa. Se estudió el grado de desacetilación (GD), contenido de materia insoluble (%M. Ins.) y contenido de cenizas (%Cen.), en función de la variación de la quitina expuesta a un volumen definido de álcali. Se observó un aumento del GD a relaciones de m:v más altas, lo mismo para el caso del %M. Ins. y %Cen. Se determinó que la reacción de desacetilación en una sola etapa, tiene una cinética de *pseudo*-primer orden. Se estableció que a partir de 150 min todas las relaciones de quitina:álcali dieron como resultado quitosano de alto grado de desacetilación. Se realizó un procedimiento de etapas múltiples de reacción, el cual fue más eficaz para aumentar el grado de desacetilación de la quitina que el procedimiento de una sola etapa,

**Palabras clave:** Quitina, Quitosano, Cinética, Desacetilación, Cromatografía iónica

## Kinetic study of the N-deacetylation of chitin extracted from crustaceans' exoskeletons employing ion chromatography

### Abstract

The chitin N-deacetylation kinetics from crustaceans' exoskeletons was established in this work, following the acetate ion concentration as a reaction product. A single-stage deacetylation reactions was conducted at 100 °C in a NaOH at 50% m/v in m:v ratios of 5:10, 10:150, 15:150 and 20:150 mg:mL. The acetate ion concentration was determined using ionic chromatography each 10 min until 5 hours. Deacetylation degree (DD) influence, insoluble matter percentage, and ash content against variation of chitin quantities exposed in an alkali define volume was also studied. The increase of deacetylation degree was observed at higher ratios of m:v, in the same manner as insoluble matter and the ash content. These studies showed that single-stage deacetylation reaction has *pseudo*-first-order kinetics because the reaction rate correlated with the acetate group. Furthermore, it was established that from apart 150 min that all chitin:alkali ratios showed high deacetylation degrees. Multistep reactions lead to higher DD than those found for single-stage reactions.

**Keywords:** Chitin, Chitosan, Kinetic, Deacetylation, Ionic Chromatography

## 1. Introducción

En Venezuela, específicamente en el Lago de Maracaibo, se explota de forma artesanal e industrial la pesca del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*), con una producción anual estimada de más de 2000 toneladas métricas.<sup>1,2</sup> Durante el proceso de obtención de la carne de cangrejo se generan aproximadamente 25% en desechos compuestos por vísceras y conchas (exoesqueletos). Los exoesqueletos de crustáceos están compuestos por quitina, colorantes y algunos minerales. La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa.<sup>3</sup> Es un tipo de recurso natural renovable, el cual presenta importantes propiedades, tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad y actividad no tóxica hacia ciertas aplicaciones médicas e industriales. Uno de los productos derivados de la quitina es el quitosano, el cual se obtiene a partir de la hidrólisis básica en fase heterogénea.<sup>4</sup> Este proceso consiste en la exposición de quitina a una solución de hidróxido de sodio en concentraciones mayores al 30% m/v y temperaturas en el rango 90-120 °C.<sup>5</sup> El quitosano es la forma desacetilada de la quitina, es decir, un heteropolisacárido compuesto de dos subunidades D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, las cuales están conectadas por la unión (1→4) glicosídica.<sup>5,6</sup> La reacción de N-desacetilación de quitina se ha estudiado en innumerables ocasiones, sin embargo, aún sigue siendo la etapa principal para el aprovechamiento de la quitina y el quitosano desde un punto de vista industrial.<sup>3</sup> La producción de quitosano a partir de la hidrólisis básica de quitina generalmente presenta ciertos obstáculos que deben ser superados. Esta hidrólisis de quitina se lleva a cabo a través de reacciones de múltiples etapas y lavados sucesivos con agua antes de cada etapa de reacción, lo cual induce una baja eficiencia de la etapa de desacetilación.<sup>7</sup> En consecuencia, es muy importante realizar estudios cinéticos que permitan ganar un mejor entendimiento, desde el punto de vista fisicoquímico, de cómo ocurre la reacción y cómo mejorar el desempeño de la desacetilación.<sup>3,8-10</sup>

Para estudiar la hidrólisis básica de la quitina se han empleado aproximaciones experimentales, entre las cuales aquellas que mantienen un enfoque instrumental han ganado interés debido a la posibilidad de obtener datos con alta confiabilidad.<sup>11</sup> Por mencionar algunas: espectroscopía FTIR, UV-Vis, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, entre otras, la mayoría orientadas a determinar el grado de desacetilación (GD) del quitosano obtenido, puesto que este influye directamente en las propiedades del mismo. Para llevar a cabo estudios cinéticos de este tipo de reacción generalmente se utilizan técnicas clásicas como titulación ácido-base. Mas recientemente, para la transformación de

quitina a quitosano se han implementado otras aproximaciones instrumentales; la espectroscopía infrarroja se ha utilizado en el monitoreo de la señal del grupo acetilo como indicador del progreso de la reacción,<sup>12</sup> mientras que para el estudio de la cinética de pirolisis de la quitina y quitosano se ha empleado una combinación de FTIR con técnicas termogravimétricas (TGA/DSC).<sup>13</sup> Por su parte, la cromatografía de líquidos con detección UV-Visible también se ha implementado en el estudio cinético de diversos sistemas de desacetilación de la quitina.<sup>14</sup>

En este trabajo se evaluó la cinética de N-desacetilación de la quitina extraída de exoesqueletos de crustáceos, usando un modo de reacción en una sola etapa empleando la concentración del ion acetato generado como producto de la reacción como indicador de su progreso en función del tiempo. Para establecer la concentración del ion acetato se utilizó la cromatografía iónica con supresión química. Adicionalmente, se realizó la comparación de los resultados con aquellos obtenidos empleando reacciones en múltiples etapas.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Materiales y equipos

Los desechos de conchas de cangrejo se obtuvieron de una industria cangrejera ubicada en el Municipio La Cañada de Urdaneta (estado Zulia, Venezuela). Para la extracción de la quitina y la obtención del quitosano se utilizó NaOH, HCl concentrado,  $H_3PO_4$ ,  $C_2H_5OH$  (95%), ácido acético glacial y  $NH_4OH$  (95 %).

Para las medidas espectroscópicas se empleó un espectrómetro de infrarrojo (IR) marca Shimadzu, modelo FTIR-8400 y un equipo de Fluorescencia de Rayos X, marca Bruker, mientras que para los estudios de la cinética de desacetilación se empleó un Cromatógrafo Iónico THERMO Scientific-DIONEX con supresión química y detección de conductividad.

### 2.2. Metodología

#### 2.2.1. Extracción de quitina a partir de exoesqueletos de cangrejos

Los desechos post-procesamiento del cangrejo fueron expuestos a una solución de NaOH al 3% m/v en proporción 1:1 (m:v) a temperatura ambiente durante 24 horas, con la finalidad de degradar los restos de proteínas (desproteínización). Luego de lavar repetidas veces con abundante agua, se procedió a la evaluación del proceso de desmineralización el cual es detallado en la Tabla 1.

**Tabla 1: Evaluación del proceso de desmineralización con HCl.**

Ácido	[% (v/v)]	Relación (m/v)	Concha Molida
HCl	10	1:10	1 Kg
HCl	15	1:10	1 Kg
-	-	-	Sin tratamiento

### 2.2.2. Estudio de la cinética de N-desacetilación de quitina

#### 2.2.2.1. Obtención de quitosano a través de una única etapa de desacetilación de quitina:

La desacetilación de la quitina se llevó a cabo durante 5 horas a 100 °C en NaOH al 50% m/v en varias relaciones m:v (Tabla 2). La concentración del ion acetato se determinó cada 10 min durante 5

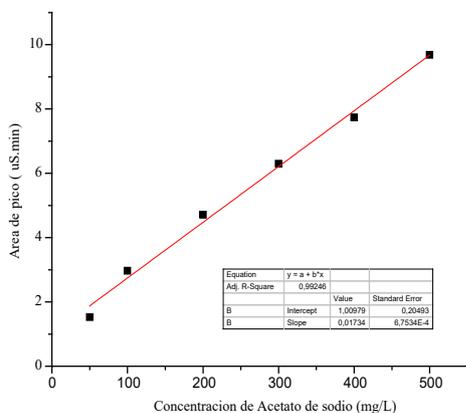
horas utilizando cromatografía iónica. Se tomaron alícuotas de 200  $\mu$ L del seno de la reacción, se centrifugaron y a partir del sobrenadante obtenido se prepararon diluciones con un factor de 10X. Se inyectaron directamente en el cromatógrafo empleando las condiciones que se muestran en la Tabla 3. Los resultados se expresaron en función de la concentración en mg/L de acetato de sodio, las cuales se estimaron mediante la curva de calibración mostrada en la Figura 1.

**Tabla 2. Condiciones de reacción para la N-desacetilación de quitina en una sola etapa de reacción.**

Muestra	[NaOH], % m/v	Relación m:v (g:mL)	Tiempos de reacción, h	Nº de etapas
Q0	-	-	-	-
Q1	50	20:150	5	1
Q2	50	15:150	5	1
Q3	50	10:150	5	1
Q4	50	5:150	5	1

**Tabla 3. Condiciones cromatográficas para el método de determinación de acetato de sodio en el efluente del proceso de desacetilación de quitina.**

Condiciones cromatográficas	
Flujo del eluente	1,0 mL/min
Presión de la bomba	1984 psi
Columna supresora	Tipo: 4 mm, Corriente: 52 $\mu$ S
Conductividad del eluente	5,5 $\mu$ S
Conductividad máxima de la curva	649 $\mu$ S
Duración del análisis	15 min

**Figura 1. Curva de calibración del acetato de sodio por cromatografía iónica.**

#### 2.2.2.2. Obtención de quitosano a través de múltiples etapas de desacetilación de quitina

La quitina obtenida de la sección anterior fue lavada con abundante agua para eliminar el ácido en exceso y sometida a un tratamiento termo-alcalino con solución de NaOH a una temperatura de 100°C en varias condiciones de reacción (Ver Tabla 4), con el fin de hidrolizar los grupos acetamido en el carbono C2 de la quitina. Este paso fue necesario para obtener quitosano con grados de desacetilación relativamente altos. Por último, el quitosano se lavó repetidamente con etanol al 99% hasta decolorarlo.

**Tabla 4. Diseño experimental de desacetilación de quitina en multi-etapas con diferentes concentraciones de NaOH.**

Muestra	[NaOH], % m/v	Relación m:v (g:mL)	Tiempo de reacción, h	Nº de etapas
Q0	-	-	-	-
Q5	30	15:150	1	3
Q6	40	15:150	1	3
Q7	50	15:150	1	3

### 2.3. Caracterización de la quitina y quitosano

#### 2.3.1. Determinación de grado de desacetilación (GD) por FTIR

Para el análisis por FTIR se prepararon pastillas mezclando 2 mg de quitosano con 148 mg de KBr seco. Las pastillas fueron medidas con 10 barridos a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en un rango 750 cm<sup>-1</sup> a 3750 cm<sup>-1</sup>. El grado de desacetilación (GD<sup>A</sup>) se determinó utilizando las ecuaciones 1 y 2:

$$A_{1320}/A_{1420} = 0.3822 + 0.03133 * GA \quad (1)$$

$$GD^A = 100 - GA \quad (2)$$

donde A<sub>1320</sub> y A<sub>1420</sub> corresponden a las absorbancias observadas a 1320 y 1420 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, mientras que GA corresponde al grado de acetilación.

#### 2.3.2. Determinación de porcentaje de cenizas

Se tomaron (2 g) de conchas (exoesqueletos) desmineralizadas y muestras de quitosano obtenidas de las diferentes reacciones para su posterior incineración, total carbonización y desaparición de humos blancos. El material obtenido se incineró en una mufla a 750–800 °C, durante 6 horas, hasta total desaparición del carbón de la materia orgánica. Los crisoles se enfriaron en un desecador y se pesaron, repitiéndose sucesivamente esta operación hasta peso constante, estos ensayos se realizaron por triplicado.

#### 2.3.3. Determinación de material insoluble

Se prepararon disoluciones al 1% m/v de quitosano utilizando ácido acético al 1%. Cada

disolución se filtró a través de papel de filtro. El papel con el residuo fue secado a 105 °C, hasta peso constante. Los cálculos se realizaron sobre la base de tres réplicas.

#### 2.3.4. Determinación de porcentaje de humedad

El estudio se llevó a cabo por un período de 10 días, colocando las muestras de quitosano por triplicado. El comportamiento de la absorción de humedad fue calculado a partir del incremento del peso promedio de las muestras en el tiempo de almacenamiento.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Extracción de quitina de exoesqueletos de cangrejos

En el proceso de aislamiento de quitosano, aparte de la desproteización y desacetilación, la desmineralización es uno de los pasos cruciales en el cual se extraen los minerales principales dentro de los caparazones de los crustáceos. El efecto de la adición de cantidades controladas de un ácido inorgánico (HCl), hasta la desaparición de la efervescencia, producto de la descomposición del carbonato de calcio presente en las conchas de cangrejos desproteinizadas, da como resultado un sólido constituido principalmente por quitina. En la Tabla 5 se muestra una serie de experimentos realizados para determinar la eficiencia del proceso de desmineralización en función de la cantidad de calcio y cenizas restantes. Según los resultados, el HCl a una concentración del 15% en v/v se muestra como la opción más eficiente debido a que se obtuvo la mayor remoción de calcio presente en las conchas molidas.

**Tabla 5. Porcentaje de cenizas y cantidad de calcio presente en muestras de concha molida en el proceso de desmineralización con HCl concentrado.**

Ácido	% (v/v)	Relación (m/v)	Concha Molida	%Ca <sup>a</sup>	%Cen <sup>b</sup>
HCl	10	1:10	1 Kg	15,85	16,35
HCl	15	1:10	1 Kg	8,89	9,54
-	-	-	Sin tratamiento	40,50	45,02

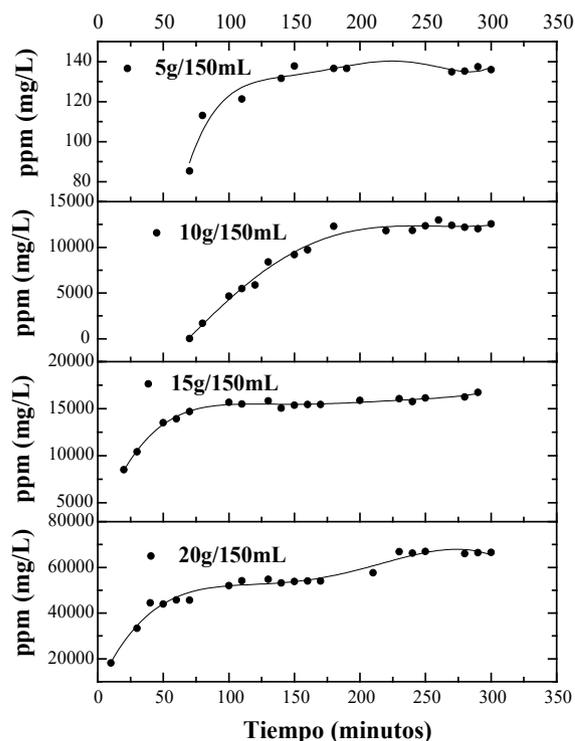
<sup>a</sup> Porcentaje de Ca determinado por FRX y <sup>b</sup> %Cen: Porcentaje de Cenizas.

### 3.2. Estudio de la cinética de N-desacetilación de quitina extraída de exoesqueletos de cangrejos

#### 3.2.1. Obtención de quitosano a través de una etapa de desacetilación de quitina.

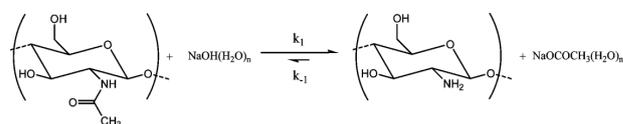
En general, las reacciones de desacetilación de quitina en una sola etapa produjeron quitosano de grados de desacetilación por debajo de 95%. La explicación para este comportamiento es la inaccesibilidad de las cadenas de quitina por parte del NaOH durante tratamiento alcalino, traduciéndose esto en variaciones del grado de desacetilación por factores morfológicos.<sup>7,15</sup> Consecuentemente, se realizó la determinación de la cinética de desacetilación en función de la aparición del ion acetato en el seno de la solución, de esta forma se logró establecer los tiempos de reacción en el cual el fenómeno de desacetilación deja de ser extensivo.

Se determinó el rol del ion acetato en el proceso de desacetilación de quitina a 100 °C en NaOH al 50% m/v variando la relación m:v (Figura 2), para lo cual se midió la producción de acetato durante la reacción de desacetilación por cromatografía iónica en intervalos de 10 min durante 5 horas. En todos los casos se observó un rápido incremento en la desacetilación o aumento de la concentración del ion acetato en función del tiempo de reacción, hasta alcanzar una meseta denotando la aparición de forma constante de la concentración del ion acetato. En otras palabras, las mesetas representan el régimen termodinámico de la reacción. La extensión de las mesetas en cada una de las curvas depende de las condiciones de reacción. En general, para cada una de las reacciones (Figura 2) estas mesetas se inician a partir de 60 min, excepto para la relación 10g/150ml el cual comienza a aproximadamente 150 min. Se observa que a partir de 125 min aproximadamente todas las relaciones de quitina:hidróxido de sodio conducen a quitosano de altos grados de desacetilación.



**Figura 2. Cinética de reacción de desacetilación para distintas relación de m:v en NaOH 50% a una temperatura de 100 °C.**

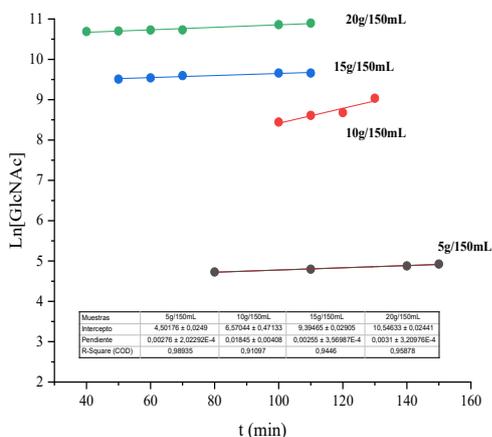
Si se observa el Esquema 1, correspondiente a la reacción de N-desacetilación de quitina se puede expresar la ecuación cinética como se muestra en la Ecuación (1).



Esquema 1. Desacetilación de las unidades GlcNAc con NaOH en solución acuosa;  $n \geq 0$

$$-\frac{d[\text{GlcNAc}]}{dt} = k[\text{NaOH}]^a [\text{GlcNAc}]^b \quad (1)$$

donde [GlcNAc] se asocia a la concentración de ion acetato residual del polímero durante el proceso de la reacción de desacetilación. Considerando que se tiene una alta concentración de NaOH, entonces  $k_1 \gg k_{-1} \approx 0$ . Luego, la velocidad de reacción de desacetilación es directamente proporcional al ion acetato, lo cual sugiere que podría asumirse una cinética de reacción de *pseudo*-primer orden. Experimentalmente esto indica que la representación del  $\ln[\text{GlcNAc}]$  versus el tiempo de reacción, conduce a una línea recta con pendiente positiva tal como se muestra en la Figura 3.<sup>10</sup>



**Figura 3. Gráfica del logaritmo natural (ln) de la concentración del ión acetato (asociado a GlcNAC) versus el tiempo de reacción.**

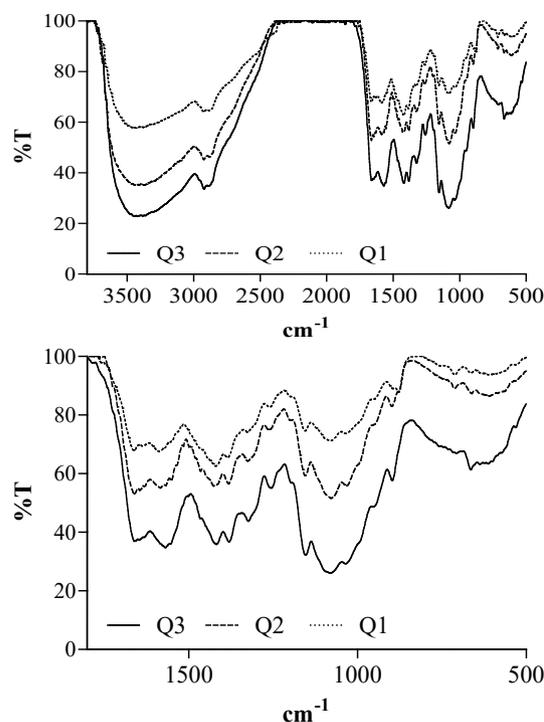
En función de esto la ecuación de velocidad puede expresarse como se muestra en la Ecuación (2).

$$-\frac{d[\text{GlcNac}]}{dt} = k'[\text{GlcNac}] \quad (2)$$

Por su parte, los espectros vibracionales de quitosano (etiquetados como Q1-Q4, Tabla 2) se muestran en la Figura 4. Estos muestran características espectrales de quitosano altamente desacetilados cuyos valores correspondientes al GD se compilan en la Tabla 6. Se distinguen las señales de estiramiento OH alrededor de  $3450 \text{ cm}^{-1}$ , la señal a  $1420 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del grupo  $\text{CH}_2$ , el estiramiento C-O a  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento C-O a  $1070 \text{ cm}^{-1}$ , la señal del estiramiento del enlace glucósido C-O a  $897 \text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento C-O asimétrico (puente C-O-C) a  $1160 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>16</sup> Los grados de desacetilación obtenidos evidencian que a mayor cantidad de quitina expuesta frente a altas concentraciones de álcali se genera quitosano de alto grado de desacetilación (ver Tabla 7). Así mismo, se determinó el contenido de humedad, materia insoluble y cenizas (%Hum, %M. Ins. y %Cen, respectivamente) para quitosano obtenido a partir de quitina expuesta a distintos volúmenes de álcali (Tabla 8). Los resultados muestran una disminución de la magnitud de esos parámetros en función de la disminución de la cantidad de quitina desacetilada, sugiriendo una disminución del tamaño molecular a medida que disminuye la cantidad de quitina expuesta.

Este fenómeno podría atribuirse al aumento de accesibilidad desde el punto de vista morfológico a las cadenas de quitina por parte del NaOH

del tratamiento alcalino, generando posibles degradaciones de quitosano obtenido y por tanto disminución en el tamaño molecular.<sup>17</sup> Si bien es cierto que durante este proceso de N-desacetilación de quitina en una sola etapa se obtuvo quitosano de alto grado de desacetilación, su baja solubilidad en soluciones débilmente ácidas, muestran a este método de reacción como poco eficiente. Sin embargo, con este estudio se pudo determinar el punto de saturación del ion acetato en el seno de la reacción.



**Figura 4. Espectros de FTIR de quitosano obtenido por medio de N-desacetilación de quitina en una sola etapa de reacción.**

**Tabla 6. Grados de desacetilación a partir de los espectros FTIR para quitosano obtenido por reacción de desacetilación en una sola etapa.**

Muestras	Áreas	$A_{1320}/A_{1420}$	GA <sup>a</sup>	GD
Q0	4,861 11,232	2,311	61,361	38,639
Q1	3,935 9,085	0,433	1,434	98,567
Q2	5,837 11,211	0,521	4,227	95,773
Q3	9,402 17,656	0,533	4,606	95,395
Q4	0,251 0,442	0,569	5,755	94,245

<sup>a</sup> GD<sup>A</sup>= Grado de desacetilación obtenido por espectroscopia de FTIR a través de la ecuación (1) y (2).

**Tabla 7. Porcentajes de humedad, cenizas y material insoluble para muestras de quitosano obtenido por reacciones de una sola etapa.**

Muestras	Hum. (%)	Cen. (%)	M. Ins. (%)
Q0	8,02 ± 0,03	9,54 ± 0,07	N/A
Q1	14,51 ± 0,05	6,71 ± 0,04	12,51 ± 0,20
Q2	14,12 ± 0,11	4,86 ± 0,05	11,75 ± 0,34
Q3	12,88 ± 0,01	4,62 ± 0,03	9,76 ± 0,39
Q4	12,34 ± 0,01	3,85 ± 0,02	8,50 ± 0,23

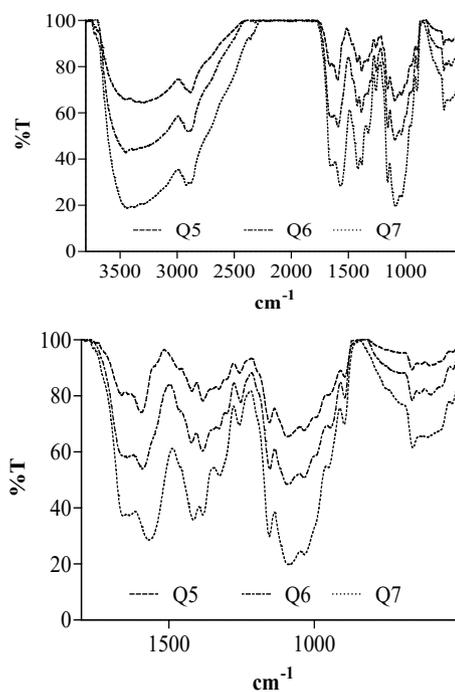
Hum (%)= Contenido de Humedad; Cen (%)= Contenido de Cenizas; M. In. (%)= Contenido de material insoluble; N/A= no aplica el ensayo por naturaleza de la muestra

### 3.2.2. Obtención de quitosano a través de múltiples etapas de desacetilación de quitina.

El tratamiento alcalino en múltiples etapas para la desacetilación de quitina permitió la remoción de iones acetatos ocluidos entre las cadenas menos de quitina sólida. La oclusión evita la accesibilidad del NaOH hacia dichas cadenas y por tanto evitan la desacetilación efectiva de la quitina. Por esta razón, durante el proceso de desacetilación en múltiples etapas es necesario realizar lavados con abundante agua, una vez finalizada cada etapa, permitiendo así mayor exposición de las cadenas de la quitina al NaOH. Una vez obtenido el quitosano desacetilado en una sola etapa se escogió el quitosano con menor cantidad de materia insoluble y mayor grado de desacetilación definiéndose estos como parámetros de eficiencia de la reacción. El quitosano que mantuvo estas características fue el obtenido bajo las condiciones 15g:150 mL. Por lo tanto, se fijaron esas condiciones y se evaluó la reacción variando la concentración de NaOH 30, 40 y 50% m/v a partir de reacciones de 1 hora por 3 etapas. Este tiempo de reacción se seleccionó debido a que a partir de 1 hora, en las reacciones de 1 sola etapa, la remoción del ion acetato en el biopolímero comienza a hacerse constante. En la Figura 5 se presentan los espectros de FTIR de las muestras etiquetadas como Q5–Q7. Las variaciones espectrales se atribuyen a los diferentes grados de desacetilación, los cuales se registran en la Tabla 9. A 1590 cm<sup>-1</sup>, región asignada a los grupos aminos del quitosano, se puede observar un pico el cual aumenta a medida que la desacetilación se extiende. Otros cambios se manifiestan en la banda 1665 cm<sup>-1</sup>, la cual se atribuyen a los grupos acetamidos. A medida que va aumentando la desacetilación, hay un aumento en el pico 1590 cm<sup>-1</sup> y al mismo tiempo hay una pequeña disminución del pico a 1665 cm<sup>-1</sup>.

A grados de desacetilación mayores a 90% este pico puede verse disminuido completamente, este resultado se observó en el espectro de la muestra Q7, el cual representa quitosano obtenido en múltiples etapas de reacción con NaOH al 50%. El pico a 1665 cm<sup>-1</sup> estuvo altamente disminuido para la muestra Q5 (quitosano obtenido con NaOH al 30%). Se puede observar en estos espectros que con el aumento de la extensión de desacetilación, las variaciones de las bandas 1665 cm<sup>-1</sup> y 1590 cm<sup>-1</sup> son más significativas en las muestras correspondientes al mayor grado de desacetilación para la reacción en múltiples etapas. Este fenómeno es especialmente interesante e implica que un proceso de múltiples etapas debe permitir, necesariamente, la superación de la ineficiencia de la desacetilación en la meseta.

Por su parte, se determinó el contenido de humedad, materia insoluble y cenizas para el quitosano obtenido a partir de quitina expuesta a distintos volúmenes de álcali (Tabla 8). Estos resultados indican una disminución de la magnitud de esos parámetros en función de la disminución de la cantidad de quitina desacetilada, sugiriendo una disminución del tamaño molecular a medida que disminuye la cantidad de quitina expuesta. Como se mencionó anteriormente, este fenómeno se atribuye al aumento de accesibilidad de las cadenas de quitina por parte del NaOH del tratamiento alcalino, generando degradaciones y por tanto disminución en el tamaño molecular.



**Figura 5. Espectros de FTIR y expansión de quitosanos obtenidos por medio de N-desacetilación de quitina en múltiples etapas de reacción.**

**Tabla 8. Grados de desacetilación obtenidos por FTIR para b**

Muestras	Áreas	$A_{1320}/A_{1420}$	GA <sup>Aa</sup>	GD <sup>Ab</sup>
Q0	11,232 4,861	2,31065624	61,360876	38,63912405
Q5	1,565 2,631	0,59483086	6,59466527	93,40533473
Q6	3,338 7,145	0,46717985	2,5202632	97,4797368
Q7	10,444 24,527	0,42581645	1,20001427	98,79998573

<sup>a</sup> Grado de acetilación. <sup>b</sup> GD<sup>A</sup> = Grado de desacetilación obtenido por espectroscopia de FTIR a través de la Ecuación (1) y (2).

**Tabla 9. Porcentajes de humedad, cenizas y material insoluble para muestras de quitosano obtenidas por reacciones de múltiples etapas.**

Muestras	Hum. (%)	Cen. (%)	M. Ins. (%)
Q0	8,02 ± 0,03	9,54 ± 0,07	N/A
Q5	15,19 ± 0,06	5,87 ± 0,08	15,87 ± 0,09
Q6	15,02 ± 0,08	3,87 ± 0,07	2,96 ± 0,54
Q7	15,83 ± 0,05	2,88 ± 0,04	2,53 ± 0,11

Hum (%) = Porcentaje de Humedad; Cen (%) = Porcentaje de Cenizas; M. In. (%) = Porcentaje de material insoluble. N/A = No aplica el ensayo por naturaleza de la muestra.

#### 4. Conclusiones

Se realizó el estudio de la cinética de desacetilación de la quitina extraída de conchas de cangrejos provenientes del Lago de Maracaibo empleando cromatografía iónica para medir la concentración del ion acetato como producto directo de la reacción. La cromatografía iónica se presenta como una herramienta instrumental versátil para la determinación de las velocidades aparentes de reacción en este tipo de reacciones heterogéneas. El estudio indicó que la desacetilación de quitina a quitosano presenta una cinética de *pseudo*-primer orden ya que la tasa de esta reacción es directamente proporcional a la concentración del ion acetato. Se estableció que a mayor cantidad de quitina expuesta frente a altas concentraciones de álcali genera quitosano de alto tamaño molecular esto se pudo constatar con los altos porcentajes de material insoluble. Así mismo, para las mismas condiciones se obtuvo altos grados de desacetilación y aumento en el porcentaje de cenizas. En comparación con el procedimiento de una sola etapa, el procedimiento de etapas múltiples de reacción es más eficaz para

aumentar el grado de desacetilación de la quitina. Esta investigación representa un aporte importante para la ingeniería del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina mostrando que la reacción de N-desacetilación tiende a entrar en un régimen termodinámico a los 60 min de reacción. Esto indica que más allá de este tiempo la reacción se hace cinéticamente ineficiente.

#### 5. Agradecimientos

Este proyecto fue financiado en parte por FONACIT-MCT (Proyecto: 201100258).

#### 6. Referencias bibliográficas

- CASLER, C., GARCÍA-PINTO, L., SANGRONIS, C. *El Cangrejo Azul en el Sistema de Maracaibo*. Editorial Fondo editorial UNERB, Maracaibo, (Venezuela) 2011.
- VILLASMIL, L., MENDOZA, J. *Interciencias* 26(7): 301–306. 2001.
- BRADIĆ, B., BAJEC, D., POHAR, A., NOVAK, U., LIKOZAR, B. *React. Chem. Eng.* 3: 920–929. 2018.
- JAWORSKA, M. M. *Cellulose*. 19: 363–369. 2012.
- CHO, Y. W., JANG, J., PARK, C. R., KO, S. W. *Biomacromolecules*. 1: 609–614. 2000.
- LAVERTU, M., DARRAS, V., BUSCHMANN, M. D. *Carbohydr. Polym.* 87: 1192–1198. 2012.
- KASAAI, M. R. *Carbohydr. Polym.* 71: 497–508. 2008.
- KHONG, T. T., AACHMANN, F. L., VRUM, K. M. *Carbohydr. Res.* 352: 82–87. 2012.
- LAMARQUE, G., CHAUSSARD, G., DOMARD, A. *Biomacromolecules*. 8: 1942–1950. 2007.
- YAGHOBI, N., HORMOZI, F. *Carbohydr. Polym.* 81: 892–896. 2010.
- KUMIRSKA, J., CZERWICKA, M., KACZYŃSKI, Z., BYCHOWSKA, A., BRZOZOWSKI, K., THÖMING, J., STEPNOWSKI, P. *Marine Drugs*. 8: 1567–1636. 2010.
- AHLAFI, H., MOUSSOUT, H., BOUKHLIFI, F., ECHETNA, M., BENNANI, M. N.,

- SLIMANE, S. M. *Mediterr. J. Chem.* 2: 503–513. 2013.
13. WANJUN, T., CUNXIN, W., DONGHUA, C. *Polym. Degrad. Stab.* 87: 389–394. 2005.
14. YAN, X., EVENOCHECK, H. M. *Carbohydr. Polym.* 87: 1774–1778. 2012.
15. LAMARQUE, G., VITON, C., DOMARD, A. *Biomacromolecules.* 5: 1899–1907. 2004.
16. JUDAWISASTRA, H., HADYISWANTO, I. O. C., WINIATI, W. *Procedia Chem.* 4: 138–145. 2012.
17. LAMARQUE, G., LUCAS, J. M., VITON, C., DOMARD, A. *Biomacromolecules.* 6: 131–142. 2005.



UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

# CIENCIA

Vol.27 N°1, 2

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)