

UCUENCA

Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

“Elaboración de láminas de papel en base a quitosano obtenido a partir de cáscaras de camarón, como una alternativa al uso de papel de celulosa”

Trabajo de titulación previo a la
obtención del título de Ingeniero
Químico

Autores:

Jesús Alberto Bojorque Cordero

Juan Martín Orellana Palacios

Director:

María Eulalia Vanegas Peña.

ORCID:  0000-0003-1976-8346

Cuenca, Ecuador

2024-10-18

Resumen

Este proyecto presenta la sintetización de láminas elaboradas a partir de quitosano, el cual se obtuvo de la desacetilación de la quitina presente en las cáscaras de camarón. Se realizó adicionalmente la caracterización del quitosano obtenido y la de un quitosano comercial de marca Sigma Aldrich CAS 9012-76-4, a través de los procesos de determinación del grado de desacetilación y cálculo del peso molecular del quitosano a partir de espectrofotometría FTIR. Una vez obtenido el quitosano, se elaboraron láminas a través de 3 distintas formulaciones variando la concentración de quitosano – pasta de celulosa – látex, mezcla necesaria para obtener una estructura compacta. Posteriormente, se caracterizaron las láminas, valorando el espesor y gramaje que deben tener las mismas. Para las muestras de quitosano, el mejor resultado obtuvo un grado de desacetilación de 82,48% y un peso molecular de 198700 g/mol, resultados que permitieron continuar con la elaboración de las láminas, recomendando la formulación que contiene 2g de quitosano, 2ml de látex y 10ml de pasta de celulosa.

Palabras clave del autor: quitina, látex, grado de desacetilación, peso molecular



El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Cuenca ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por la propiedad intelectual y los derechos de autor.

Repositorio Institucional: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

Abstract

This project presents the synthesis of films made from chitosan, which was obtained from the deacetylation of the chitin present in shrimp shells. The characterization of the chitosan obtained and that of a commercial chitosan of the Sigma Aldrich brand CAS 9012-76-4 was also carried out, through the processes of determination of the deacetylation degree and calculation of the molecular weight of chitosan from FTIR spectrophotometry. Once the chitosan was obtained, films were prepared using 3 different formulations varying the concentration of chitosan – cellulose pulp - latex, a required mix to obtain a compact structure. Subsequently, the films were characterized, assessing the thickness and grammage that they should have. For the chitosan samples, the best result obtained a deacetylation degree of 82.48% and a molecular weight of 198700 g/mol, results that allowed to continue with the preparation of the films, recommending the formulation containing 2g of chitosan, 2ml of latex and 10ml of cellulose pulp.

Author Keywords: chitin, latex, deacetylation degree, molecular weight



The content of this work corresponds to the right of expression of the authors and does not compromise the institutional thinking of the University of Cuenca, nor does it release its responsibility before third parties. The authors assume responsibility for the intellectual property and copyrights.

Institutional Repository: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

Índice de contenido

Resumen	2
Abstract.....	3
Dedicatoria.....	8
Agradecimientos	10
1. Introducción	11
2. Objetivos.....	12
2.1 Objetivo General.....	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. Marco Teórico	13
3.1 BIOPOLÍMEROS	13
3.2 PAPEL.....	13
3.3 CELULOSA:.....	14
3.3.1 Formulación para elaborar papel:.....	14
3.4 QUITINA.....	15
3.5 QUITOSANO	15
3.6 CARACTERIZACIÓN DE QUITOSANO	16
3.6.1 GRADO DE DESACETILACIÓN.....	16
3.6.2 Cálculo del Grado de Desacetilación mediante FTIR.....	17
3.6.4 Cálculo del peso molecular por viscosimetría	18
4. Metodología	19
4.1 Obtención de materia prima:.....	19
4.1.1 Acondicionamiento de materia prima:	19
4.2 Proceso de desproteinización:	19
4.3 Proceso de desmineralización y despigmentación:.....	20
4.4 Proceso de desacetilación (obtención de quitosano):	20
4.5 Caracterización.....	21
4.5.1 Determinación del grado de desacetilación por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	21
4.5.2 Determinación de peso molecular del quitosano a partir de medidas viscosimétricas.....	23

4.6	Formación de láminas de quitosano:	24
4.7	Caracterización de papel:.....	25
4.7.1	Gramaje del papel:.....	25
5.	Resultados y Discusión	26
5.1	Proceso de Acondicionamiento y Preparación de Cáscaras de Camarón.....	26
5.2	Desproteínización	27
5.3	Desmineralización y Despigmntación	27
5.3.1	Desmineralización con HCl al 10%	27
5.3.2	Despigmntación con Etanol.....	27
5.4	Desacetilación	28
5.5	Caracterización Grado De Desacetilación Del Quitosano Obtenido.....	29
5.5.1	Análisis FTIR.....	29
5.5.2	Cálculo Grado de Desacetilación.....	31
5.5.3	CARACTERIZACIÓN VISCOSIMETRÍA CAPILAR DEL QUITOSANO OBTENIDO	34
5.5.4	ELABORACIÓN DE LÁMINAS A PARTIR DE QUITOSANO	38
6.	Conclusiones	43
7.	Referencias.....	44
8.	Anexos.....	47

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de la quitina (Valero- Valdivieso, 2013).	13
Figura 2. Reacción de conversión de quitina (Lárez Velásquez, 2006).....	17
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de quitosano a nivel laboratorio.	21
Figura 4. Picos característicos de los grupos funcionales de quitosano en FTIR.....	31
Figura 5. Picos de absorbancia del espectro de la muestra de quitosano comercial Sigma Aldrich CAS 9012-76-4.	32
Figura 6. Picos de absorbancia del espectro de la muestra M2.....	32
Figura 7. Picos de absorbancia del espectro de la muestra M3.....	33
Figura 8. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra comercial.....	36
Figura 9. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra M2.	37
Figura 10. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra M3.	37
Figura 11. Resultado form. F1, muestra comercial.	39
Figura 12. Resultado form. F1, muestra M3	39
Figura 13. Resultado form. F2, muestra comercial.	40
Figura 14. Resultado form. F2, muestra M3.	40
Figura 15. Resultado form. F3, muestra comercial.	41
Figura 16. Resultado form. F3, muestra M3.	41

Índice de tablas

Tabla 1	Formulaciones para la elaboración de láminas.	24
Tabla 2	Pesos de las cáscaras obtenidos durante el proceso.....	26
Tabla 3	Tiempos de procesamiento en la obtención de quitosano de diferentes muestras.28	
Tabla 4	Rendimiento final de las cáscaras con relación a peso inicial utilizado para cada una de las muestras.....	29
Tabla 5	Porcentaje de similitud entre las muestras sintetizadas con el quitosano comercial.	30
Tabla 6	Contenido de áreas de absorbancia de las muestras sintetizadas y del quitosano comercial, con el cálculo del grado de desacetilación	34
Tabla 7	Resultados viscosimétricos muestra quitosano comercial.....	35
Tabla 8	Resultados viscosimétricos muestra quitosano M2.....	35
Tabla 9	Resultados viscosimétricos muestra quitosano M3.....	36
Tabla 10	Resultados de viscosidad intrínseca y peso molecular de cada muestra.	38

Dedicatoria

Este trabajo de titulación está dedicado, en primer lugar, a Dios, por concederme la vida, la salud, y la fortaleza necesaria para alcanzar este importante logro en mi vida profesional. Sin Su guía y bendición, este camino no habría sido posible. A la Virgen del Cisne, por protegerme y ampararme en cada paso del camino. Su manto ha sido un refugio en los momentos de dificultad, y su intercesión, una constante fuente de fortaleza espiritual.

Con especial cariño, dedico este logro a la memoria de mi padre, José, conocido por todos como Pepe. Sé que desde donde esté, él debe estar profundamente orgulloso de este momento. Este triunfo es tanto suyo como mío, porque siempre fue mi guía, mi protector, y mi modelo a seguir. Me enseñó a vivir con valores, respeto, y dignidad, mostrándome el camino de la rectitud y la perseverancia. A pesar de las adversidades que la vida me presentó, su legado de amor y fortaleza me ha permitido no rendirme. Aunque han pasado siete años desde su partida, su presencia sigue viva en mi corazón y en cada decisión que tomo. Este logro es un homenaje a todo lo que me enseñó y a la gran persona que fue.

Quiero dedicar también este trabajo a mi prometida y futura esposa, Cristina, quien ha sido un pilar fundamental en mi vida. Cristina, tú eres mi complemento, mi mejor amiga, mi confidente, y mi compañera de vida. Desde el momento en que nuestros caminos se cruzaron, has sido mi apoyo incondicional, brindándome tu amor y compañía en cada momento. Gracias por motivarme a ser una mejor persona, por cuidarme con tanto esmero, y por compartir conmigo tus sueños y esperanzas. No tengo palabras suficientes para agradecerte por todo lo que has hecho por mí. Te amo profundamente.

Finalmente, dedico este trabajo a mi hija, Amelia. Eres un pedacito de mi ser, una extensión de mi alma, y el amor que siento por ti es inmenso e incondicional. Mi mayor deseo es ser un padre digno de ti, cuidarte siempre, y guiarte con el mismo amor y dedicación con que fui criado. Que este logro sea también una inspiración para ti en el futuro, recordándote que, con esfuerzo y perseverancia, todo es posible.

- Jesús Bojorque

Este duro pero lindo camino no hubiese sido posible sin la ayuda, compañía y motivación de personas que han estado siempre presentes. En primer lugar a Dios y a mi Madre Dolorosa, que me han ayudado a comprender que sus tiempos, caminos y formas son perfectos, y me han dado calma y fortaleza para seguir adelante. Les dedico a ustedes grandes amigos del colegio, a mis nuevos amigos que me han cobijado en el camino, y a las grandes amistades que Dios ha puesto en este camino universitario.

Dedico este trabajo principalmente a mi familia, palabras faltan para describir lo importantes que han sido en este camino, y sobre todo, lo importantes que son en mi vida, les adoro con mi alma Fernandita, Genaro, Mateo, Andrea, Amelia, sigamos todos juntos para adelante. Esto también está dedicado a ti mi negrita linda, gracias por tu apoyo, motivación y amor tan sincero que me impulsa cada día a superarme.

Finalmente, pero la persona más importante, mi adorada Chochi, a quien adoro con todo mi ser, quien físicamente ha dejado un gran vacío desde su partida, pero que nunca falta en mis pensamientos, en mis oraciones y en todo lo positivo que se presenta y presentará a lo largo de mi vida, su amor es fundamental en mi vida, su bendición desde arriba, me protege de todo lo malo y me ayuda a superar cualquier obstáculo que se presente. Le amo, este logro también tiene su nombre.

- Martín Orellana

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad de Cuenca por brindarnos la oportunidad de realizar este proyecto académico. Su compromiso con la excelencia educativa ha sido fundamental para mi formación, y me siento honrado de haber sido parte de esta prestigiosa institución.

A la Ingeniera María Eulalia Vanegas, extendemos un agradecimiento especial por su dedicación incansable. Gracias por motivarnos a dar lo mejor de nosotros mismos, por exigir siempre la excelencia y por guiarnos con sabiduría y paciencia durante todo el proceso de la tesis. Sus valiosos consejos y aportes profesionales han sido clave para la culminación exitosa de este trabajo.

Nuestro más profundo agradecimiento a la Ingeniera Sonia Astudillo, a quien consideramos no solo una excelente líder académica, sino también una figura maternal para todos los estudiantes. Su corrección en la formación académica, su empatía al escuchar nuestras necesidades y problemas, y su constante apoyo en los momentos más difíciles han sido invaluable. Gracias por combinar la excelencia académica con un enfoque humano. Agradecemos también a la Ingeniera Alexandra Criollo, quien siempre ha estado puesta para brindarnos una mano amiga, tanto en este proyecto como a lo largo de la carrera.

A nuestra querida Dianita Brazales, queremos expresarle nuestro más sincero agradecimiento. Su entusiasmo contagioso, su calidez humana, y su infinita paciencia han dejado una huella profunda en nuestra formación. Gracias por acompañarnos en cada paso de la parte práctica de esta tesis, por estar siempre dispuesta a ayudarnos en el laboratorio, y por guiarnos con sus valiosos consejos. Su dedicación y cariño han sido un pilar esencial en la culminación de este trabajo, y no puedo expresar con palabras lo agradecido que estoy por haber contado con usted en este proceso.

Expresamos nuestro agradecimiento también al Ingeniero Pablo Sacoto, quien con su comprensión y gran calidad humana y profesional, nos ha motivado y nos ha ayudado a culminar este proceso.

Finalmente, a nuestros amigos y compañeros, expresamos nuestra gratitud por la hermosa hermandad que hemos formado durante estos años. Sus palabras de aliento, su apoyo incondicional, y su disposición a escucharme en los momentos difíciles han sido una fuente de fuerza y motivación para nosotros. Gracias por estar siempre a nuestro lado y por desear lo mejor para nosotros.

1. Introducción

La producción, el consumo de papel y el futuro de los bosques están íntimamente ligados, debido a que alrededor del 40% de toda la madera aprovechada con fines industriales en el mundo se utilizaron para la producción de papel, el 25% es cosecha directa para la industria papelería y el 15% restante son subproductos de otros sectores. A nivel mundial el uso del papel alcanza cifras de más de 115 millones de hojas que son consumidas anualmente, siendo el consumo por persona cercano a los 48 kg de papel al año. Mannise, R., & Navarrete, V (2012), indican que cada año se talan 3.066.665 hectáreas de árboles, aproximadamente la tercera parte de ese total es destinado a la elaboración del papel, dando un promedio de 1.052.332.050 árboles talados. Para la elaboración, de 500 hojas de papel bond blanco se necesita en promedio 1 árbol y medio, y 150 litros de petróleo, datos que demuestran la afectación directa al ecosistema, por lo que se plantea buscar alternativas para la elaboración del papel (ETIMED, 2019). El quitosano es una sustitución de la materia empleada para la elaboración del papel, lo cual, promovería a la no extracción de celulosa de los árboles (Chávez et al., 2012).

La principal problemática de las industrias procesadoras de productos del mar, es la disposición final de los desechos generados a partir de diversos tipos de crustáceos. En este sentido, encontrar métodos efectivos para la disposición final de estos desechos, al mismo tiempo que se busca generar ingresos económicos, se presenta como una oportunidad valiosa tanto para las empresas de procesamiento de camarón como para el medio ambiente (Reyes, 2019).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Elaborar y caracterizar láminas obtenidas a partir de quitosano, producto de la desacetilación de quitina, presente en las cáscaras de camarón.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener quitosano a partir de la desacetilación de quitina presente en las cáscaras de camarón.
- Caracterizar el quitosano mediante viscosimetría capilar y espectroscopía FT-IR.
- Elaborar láminas a partir de quitosano, añadiendo látex como aglutinante.
- Caracterizar las láminas mediante normativas INEN utilizadas para papel.

3. Marco Teórico

3.1 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros son macromoléculas con una estructura definida, denominando a esta estructura como estructura primaria. Al ser un tipo de polímeros, sus unidades monoméricas se unen covalentemente para formar estructuras más grandes (Valero-Valdivieso et al., 2013).

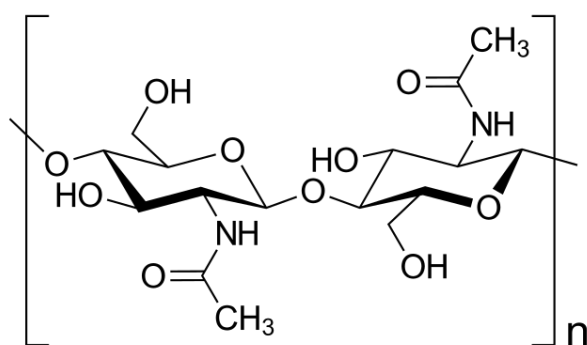


Figura 1. Estructura de la quitina (Valero- Valdivieso, 2013).

3.2 PAPEL

El papel, un material comúnmente utilizado, se fabrica a partir de fibras vegetales, principalmente pulpa de madera, obtenida a través de procesos químicos o mecánicos, que se puede combinar con otras fuentes de fibras como algodón o materiales reciclados. La producción de papel implica la descomposición de la celulosa presente en estas fibras para formar hojas planas. El proceso incluye la obtención de la materia prima, la descomposición de la celulosa, la formación del papel sobre un tamiz, y finalmente, el secado para consolidar las fibras y eliminar el exceso de agua (Atkinson et al., 2016). La versatilidad del papel se refleja en su ligereza, flexibilidad y capacidad para imprimir fácilmente. Además de su uso convencional en escritura e impresión, el papel tiene aplicaciones en empaques, arte y filtración (Sardi, 2007). Las principales características del papel son: gramaje, espesor, textura, opacidad, color, brillo, resistencia a la tracción, permeabilidad al aire y vapor de agua, estabilidad dimensional, absorción de tinta, pH, reciclabilidad, biodegradabilidad, capacidad de plegado y flexión.

3.3 CELULOSA:

La celulosa representa un polisacárido natural conformado por una cadena lineal de moléculas de glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos β (1 $\rightarrow$ 4). Destaca como uno de los principales constituyentes de las paredes celulares de las plantas y constituye la sustancia orgánica más prevalente en la biosfera (Canché-Escamilla et al., 2005). La unidad fundamental de la celulosa es la glucosa, la cual se une mediante enlaces β (1 $\rightarrow$ 4) para formar cadenas lineales extensas. Sus principales propiedades son: insolubilidad, estructura cristalina, resistencia mecánica.

3.3.1 Formulación para elaborar papel:

La fabricación de papel convencional representa una serie de pasos donde la pulpa de celulosa, derivada de diversas fuentes vegetales, es el componente principal. El proceso comienza con la preparación de la pulpa, seguida por la formación de la hoja, y culmina con el prensado y secado. El agua es fundamental para crear una suspensión homogénea de las fibras de celulosa, que posteriormente se convierte en papel a través de la eliminación gradual del agua durante las etapas de prensado y secado. Sus principales ingredientes son: pulpa de celulosa, la cual se extrae mediante procesos mecánicos o químicos, que separan las fibras necesarias para formar una red cohesiva. Los aditivos y cargas mejoran las propiedades del papel. Por ejemplo, el almidón incrementa la rigidez, el carbonato de calcio actúa como relleno para aumentar la opacidad, y los agentes de retención facilitan la adhesión de las fibras y otros componentes durante su formación (Smook, 2002).

Reducir la dependencia de la celulosa en la fabricación de papel ha sido un objetivo clave en la investigación para lograr una producción más sostenible. El reciclaje de papel es una estrategia fundamental que no solo disminuye la necesidad de celulosa virgen, sino que también reduce la cantidad de residuos generados. Aunque las fibras recicladas tienden a ser más cortas y menos resistentes, siguen siendo útiles para producir papel reciclado, que tiene una menor demanda de celulosa nueva (Hubbe, et al., 2007). El uso de fibras de plantas no madereras, como el bagazo de caña de azúcar y la paja de trigo, ha sido propuesto como una alternativa viable para reducir el consumo de celulosa maderera. Estas fibras son más abundantes y generan un impacto ambiental menor, lo que las convierte en una opción atractiva para la fabricación de papel (Paavilainen, 1996). La incorporación de nanocelulosa, que posee propiedades mecánicas superiores a las de la celulosa convencional, permite fabricar papeles más delgados, pero con una resistencia comparable. Esta tecnología no solo

reduce la cantidad de celulosa utilizada, sino que también mejora la calidad del papel (Klemm, et al., 2011). Biopolímeros como el quitosano y lignina han sido estudiados como aditivos que refuerzan la estructura del papel, permitiendo disminuir la cantidad de celulosa requerida. Por ejemplo, el quitosano ha mostrado mejorar la resistencia del papel a la tracción y su capacidad de absorción de humedad, lo que lo hace ideal para aplicaciones especializadas (Xie, et al., 2014).

3.4 QUITINA

La quitina es un polisacárido estructural que desempeña un papel fundamental en la biología, ya que forma parte de los exoesqueletos de artrópodos, como insectos y crustáceos, así como de las paredes celulares de hongos y algunos otros organismos (Ramírez, 2010). La quitina está involucrada en la protección de varias especies, se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza. Sus fuentes principales son los crustáceos, alas de insectos, paredes celulares de hongos, algas, etc. Como un escudo de alta eficiencia construido con pura química, una sustancia que forma parte del caparazón de insectos, crustáceos, moluscos y otros seres vivos de su contacto con lo externo. Sin embargo, la producción industrial de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento de las conchas de diversos tipos de crustáceos debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las industrias procesadoras de estas especies (Velásquez, 2006).

Los usos de la quitina son: en la agricultura para mejorar rendimientos agronómicos, en la medicina como enzimas para la cicatrización de heridas, en la farmacéutica para la liberación controlada de fármacos, en el tratamiento de aguas como coagulante y floculante, en los alimentos como preservante, purificante y en los biosensores como soporte para la inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico (Muthu et al., 2021).

3.5 QUITOSANO

Es un polisacárido obtenido a partir de la quitina, la cual es el segundo polisacárido más abundante encontrado en la naturaleza, es un copolímero lineal constituido por residuos de unidades de β -D-glucosamina y N-acetil D-glucosamina, diferenciándose de la quitina, a través del grado de desacetilación. Se lo puede definir como una clase de macromolécula natural que posee una tendencia bioactiva, derivándose de exoesqueletos de crustáceos como camarones, cangrejos, langostas. Tiene la capacidad de ser biodegradable, biocompatible y la de no ser tóxico, considerándose un compuesto muy útil en varios aspectos

(Rodríguez-Pedroso et al., 2021). El quitosano es un compuesto versátil, por lo que, se ha convertido en uno de los biopolímeros más empleados, teniendo afinidad en varias ramas como por ejemplo la industria de cosméticos, química de polímeros, cervecería y en el campo de la salud (Navarro et al., 2010).

Para su obtención se parte de la quitina, a través de un proceso de desacetilación (Cocoletzi et al., 2009). La selección del bio deshecho a utilizarse como materia prima para la obtención de quitina y quitosano debe hacerse teniendo en cuenta las cantidades disponibles, la composición química, las impurezas incluidas, la época del año y la aplicación deseada. Estas variables condicionan inevitablemente los protocolos del proceso. Debido a su alto contenido de humedad y composición química, los desechos o materia prima utilizables industrialmente para producir quitina y quitosano constituyen una biomasa altamente perecedera desde el punto de vista microbiológico, es también muy susceptible a la degradación enzimática, especialmente bajo las condiciones climatológicas prevalecientes la mayor parte del año en muchas de las regiones donde se generan (Rodríguez-Pedroso et al., 2021). Retirar los minerales (calcio, magnesio, potasio, sodio, fósforo) es un proceso clave dentro del proyecto, debido a que evitaremos la interferencia del carbonato de calcio (CaCO_3) en los siguientes procesos (Hernández, 2015). Cabe mencionar que los usos del quitosano son similares a la quitina en las áreas de farmacéutica, alimentos, tratamiento de aguas, envasado de alimentos, aplicaciones biomédicas y agricultura.

Para su síntesis los procesos a los que debe someterse son: desproteínización, desmineralización, despigmentación y desacetilación (Romero–Serrano et al., 2020).

3.6 CARACTERIZACIÓN DE QUITOSANO

3.6.1 GRADO DE DESACETILACIÓN

El grado de desacetilación es un parámetro importante al hablar de quitina, quitosano y quitano. Se refiere al porcentaje de grupos acetilo eliminados de la estructura original de la quitina para obtener quitosano. Cuanto mayor sea el grado de desacetilación, menor será la cantidad de grupos acetilo presentes en el polímero final (Khan, 2002).

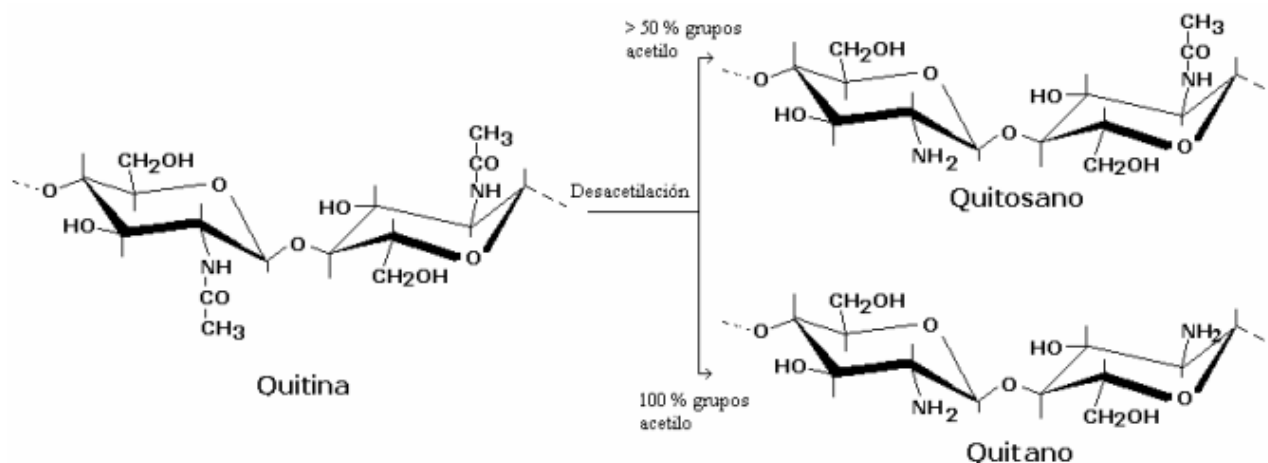


Figura 2. Reacción de conversión de quitina (Lárez Velásquez, 2006).

Un quitosano con un grado de desacetilación con un porcentaje del 100% significa que todos los grupos acetilo se han convertido, y se tiene una cadena compuesta únicamente de unidades de glucosamina, convirtiéndose en quitano (Arbia, 2013).

El grado de desacetilación es un factor crítico que afecta las propiedades físicas y químicas del quitosano y, por ende, su idoneidad para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el quitosano con un mayor grado de desacetilación tiende a hidratarse más en soluciones acuosas y puede tener propiedades diferentes en comparación con aquellos con un menor grado de desacetilación. Por lo tanto, el control preciso del grado de desacetilación es esencial en la producción y aplicación de quitosano para diversas aplicaciones industriales y biomédicas (Trang Si et al., 2006).

3.6.2 Cálculo del Grado de Desacetilación mediante FTIR

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica fundamental en la caracterización de materiales debido a su capacidad para analizar las vibraciones moleculares de los enlaces químicos presentes en una muestra. Esta técnica proporciona un espectro infrarrojo que revela información detallada sobre la composición química y la estructura molecular del material estudiado (Kasaai, 2007).

El grado de desacetilación en polímeros de quitina, como de quitosano obtenido de la cáscara de camarón, es crucial para determinar sus propiedades y aplicaciones. Este parámetro cuantifica la proporción de grupos acetamida (-NHCOCH₃) convertidos en grupos amino (-NH₂) en la estructura polimérica. La espectroscopía FTIR se utiliza ampliamente para calcular

el grado de desacetilación mediante el análisis de las bandas de absorción características en el espectro infrarrojo. Las bandas de absorción más relevantes para este cálculo se encuentran típicamente en el rango de 1200-1800 cm^{-1} , donde las vibraciones de las bandas amida I y amida II son cruciales. Específicamente, las bandas de absorción alrededor de 1320 y 1420 cm^{-1} son indicativas de las vibraciones de los enlaces C-N en los grupos acetamida y amino, respectivamente (Smith et al., 2015).

3.6.4 Cálculo del peso molecular por viscosimetría

El peso molecular es una medida de la masa de una molécula de un polímero. En el caso de los polímeros, esta medida es crucial ya que influye directamente en propiedades mecánicas, térmicas y de solubilidad del material. Para polímeros como el quitosano, conocer el peso molecular es esencial para aplicaciones específicas en biomedicina, alimentos y otras industrias. La viscosimetría es una técnica comúnmente utilizada para determinar el peso molecular promedio de polímeros en solución. Esta técnica se basa en la medición de la viscosidad de soluciones de polímeros a diferentes concentraciones, mediante un viscosímetro de Ostwald. A partir de estos datos, se procede a calcular las distintas viscosidades necesarias (específica y reducida) para al final calcular la viscosidad intrínseca, la cual está relacionada directamente para el cálculo final del peso molecular del polímero (Chen & Liu, 2014).

4. Metodología

Se propuso una metodología a partir de distintas investigaciones realizadas. Según (Younes & Rinaudo, 2015), (Hernández, 2015) y (Valbuena, 2012), quienes proponen la misma ruta para la síntesis de quitosano y la posterior fabricación de las láminas deseadas, sin embargo, en todas las bibliografías investigadas, se utilizan distintas cantidades y distintos parámetros, por lo que se planteó la siguiente metodología:

4.1 Obtención de materia prima:

Se obtuvieron 2kg de cáscaras congeladas de un proveedor de fuera de la ciudad (camaronera ubicada en Guayaquil), sin embargo, se trabajó únicamente con 30g.

4.1.1 Acondicionamiento de materia prima:

Se inició el proceso descongelando 2 kg de cáscaras de camarón para la primera prueba, 1 kg para la segunda prueba y 2 kg para la tercera prueba, de manera gradual. Una vez descongeladas, las cáscaras de camarón fueron sometidas a un lavado continuo durante un periodo de 8 horas para todas las pruebas. Se utilizó agua destilada para garantizar la eliminación de cualquier residuo, suciedad o impureza que pudiera estar presente en las cáscaras. Se lavó la muestra (cáscaras de camarón) con agua, para posteriormente secarla (a temperatura ambiente o en horno de secado a 50°C por 24 horas) retirando la mayor cantidad posible de impurezas presentes en la muestra, pasando a reducir el tamaño de partícula mediante trituración, pasando la muestra por un tamiz #20 (Younes & Rinaudo, 2015). Al momento de realizar la trituración, en la tercera muestra, el tiempo de trituración fue menor en comparación a las otras dos muestras. Las dos primeras muestras se las trituró durante un minuto, mientras que, a la tercera muestra se la trituró durante 15 segundos. Por lo tanto, el tamaño de la partícula fue mayor, así que la cantidad de cáscaras fue inversamente proporcional al tiempo de trituración, es decir, a mayor tiempo de trituración, menor cantidad de cáscaras.

4.2 Proceso de desproteinización:

La desproteinización de las cáscaras de camarón es el siguiente paso para la extracción de quitina. Las proteínas presentes en las cáscaras de camarón se removieron mediante un

medio alcalino, por lo que, la muestra se sumergió en hidróxido de sodio (NaOH 4% m/v), en una relación 1:1 g/mL, a temperatura ambiente durante 12 horas (recomendado), o en tiempos variables mayores (Hernández, 2015). La selección de NaOH se basó en su capacidad para desnaturalizar y solubilizar proteínas de manera efectiva, lo que facilita su extracción posterior. Para todas las muestras se seleccionaron 30 g de cáscaras de camarón previamente acondicionadas y se mezclaron con 30 mL de la solución de NaOH al 4%. Las cáscaras fueron completamente sumergidas en la solución y se mantuvieron en esta condición durante distintos períodos de tiempo, que se encuentran en la tabla 3, presentada posteriormente. Al finalizar el proceso, las cáscaras de camarón fueron cuidadosamente retiradas de la solución de NaOH. Posteriormente, se lavaron continuamente las cáscaras durante 8 horas a temperatura ambiente, con agua destilada para eliminar cualquier residuo de NaOH y proteínas desnaturalizadas. Este lavado busca la eliminación de contaminantes residuales y prepara las cáscaras para su uso en el siguiente paso del proceso de extracción de quitosano, sin embargo, se debe mencionar que en la primera muestra, no se realizaron estos lavados.

4.3 Proceso de desmineralización y despigmentación:

La desmineralización se realizó utilizando una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl al 10%) en una relación 1:5, a temperatura ambiente, controlando los parámetros de temperatura y agitación, con el fin de obtener condiciones óptimas para la reacción, hasta que cesó por completo la efervescencia. Finalizado este proceso, se dejó reposar la muestra durante 2-3 horas antes de proceder con la despigmentación, la cual consistió en realizar lavados continuos con etanol al 98% durante 8h (Hernández, 2015).

4.4 Proceso de desacetilación (obtención de quitosano):

En este proceso se transformaron los grupos acetilo en grupos amino, como podemos ver en la figura 2, en un medio alcalino. Por lo que, se sumergió la muestra en un medio alcalino de hidróxido de sodio (NaOH 50% m/v), en una relación 1:5; en lapsos de 2 a 48h (Hernández, 2015). Esta mezcla se dejó reposar durante distintos períodos, los mismos que se encuentran reportados en la tabla 3 presentada posteriormente.

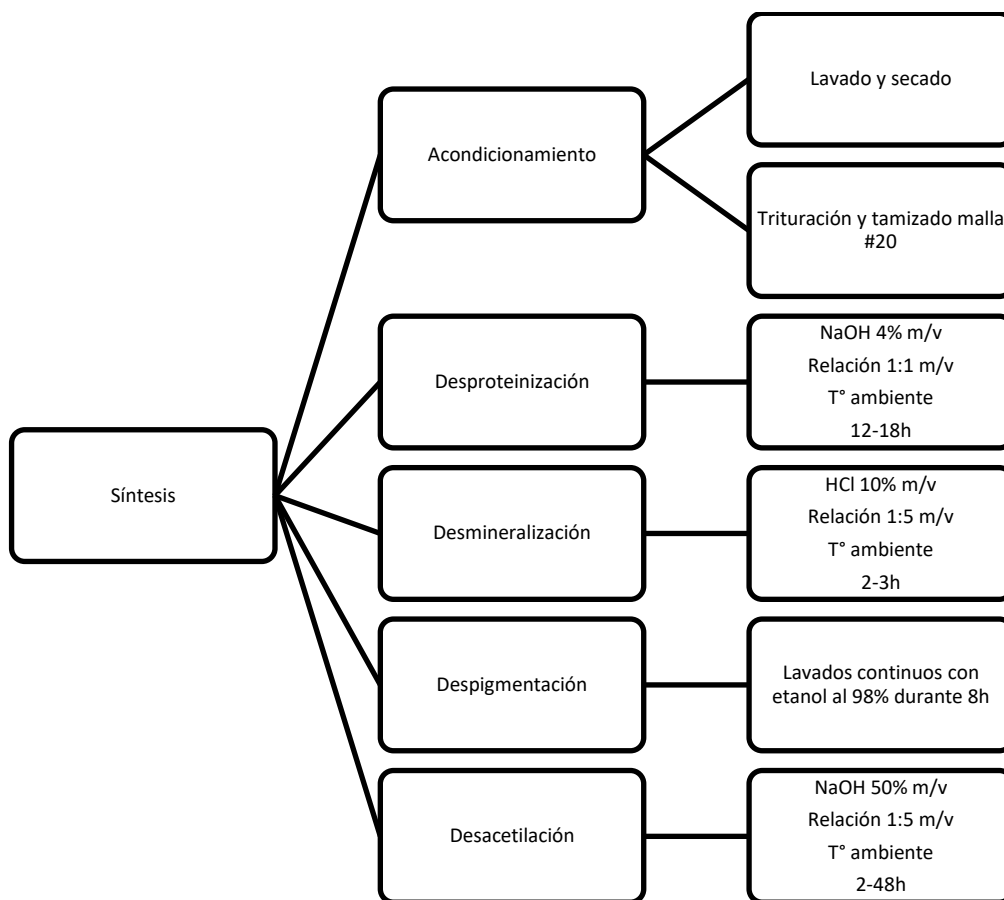


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de quitosano a nivel laboratorio.

4.5 Caracterización

4.5.1 Determinación del grado de desacetilación por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para comenzar, el análisis se lo realizó en un espectrofotómetro FTIR, mediante el cual se obtuvieron gráficas con picos de absorbancia representativos de las muestras de quitosano. Una vez obtenidos los valores de estos picos, se calculó el grado de desacetilación de cada una de las muestras, utilizando la fórmula establecida por Brugnerotto, J et al, 2001 (ecuación 1 y 2). Adicionalmente, se puede calcular el grado de desacetilación por área bajo la curva de los mismos picos establecidos anteriormente.

4.5.1.1 Cálculo del Área Bajo la Curva con el Método del Trapecio

Primero, es necesario obtener los datos de absorbancia correspondientes a las longitudes de onda cercanas a las bandas de interés (1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1}). Es importante tener suficientes puntos de datos para que la aproximación sea precisa; entre más puntos de datos, mayor será la precisión en la integración (Brugnerotto et al., 2001). Siendo la fórmula para su cálculo la siguiente:

$$DA = 31.92 \left(\frac{A_{1420}}{A_{1320}} \right) - 12.2 \quad (1)$$

$$DD(\%) = 100 - \text{Grado de Acetilación} \quad (2)$$

Donde según (Johnson & Brown, 2018):

- DA: Es el grado de acetilación.
- DD: Es el grado de desacetilación.
- A1420: Es el área de la banda asociada con las vibraciones de los enlaces C-N en los grupos amino ($-\text{NH}_2$).
- A1320: Es el área de la banda que está asociada con las vibraciones de los enlaces C-N en los grupos acetamida ($-\text{NHCOCH}_3$).
- 31.92: Factor de corrección para ajustar la relación entre las intensidades de las bandas 1320 y 1420.
- 12.2: Ajuste para normalizar las mediciones de FTIR.

Posteriormente, se organizaron los datos en una tabla con dos columnas: una para los valores de longitud de onda y otra para los valores de absorbancia. Finalmente, se usó la fórmula del método del trapecio para calcular el área bajo la curva entre dos puntos adyacentes $X_i + 1$ y X_i , como se presenta en la ecuación 3.

$$A_i = \frac{(y_i + (y_{i+1}))}{2} * ((X_i + 1) + X_i) \quad (3)$$

Donde:

y_i y y_{i+1} Son los valores de absorbancia.

X_i y $X_i + 1$ Son los valores correspondientes a las longitudes de onda (Rinaudo, 2006).

Se sumaron todas las áreas de los trapecios para obtener el área total bajo la curva en el intervalo de interés. Una vez obtenida el área bajo la curva para las bandas de 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} , se utilizaron las ecuaciones 1 y 2, para obtener el grado de desacetilación de cada muestra.

4.5.2 Determinación de peso molecular del quitosano a partir de medidas viscosimétricas

Este proceso se realizó preparando una solución de quitosano, adicionando 10 mL de una solución de cloruro de sodio 0,2M, disuelta en ácido acético hasta obtener una concentración de 0,1M, para posteriormente, medir los tiempos en un viscosímetro de Ostwald. Una vez obtenidos los datos, se calculó matemáticamente los valores a través de la fórmula de viscosidad específica, viscosidad reducida y posteriormente de viscosidad intrínseca, para finalmente calcular el peso molecular de cada una de las muestras.

La viscosidad específica es una medida relativa de cómo la viscosidad de una solución polimérica difiere de la viscosidad del solvente puro (Roberts, 1996). Se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (4)$$

La viscosidad reducida se define como la viscosidad específica dividida por la concentración de la solución de polímero:

$$n_{red} = \frac{n_{sp}}{c} \quad (5)$$

Esta relación permite estudiar cómo varía la viscosidad con la concentración del polímero en solución (Strobl, 2007). Mientras que, la viscosidad intrínseca es una medida que refleja la contribución intrínseca del polímero a la viscosidad de la solución. Se obtuvo extrapolando la viscosidad reducida a concentración cero. La relación se expresa gráficamente y se determina la intersección en el eje y, lo cual representa la viscosidad intrínseca (Elias, 2005).

- Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

$$\overline{Mv} = \left(\frac{n}{1.81 \times 10^{-3}} \right)^{0.93} \quad (6)$$

La ecuación describe la relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular del polímero, donde según (Nilia de la Paz et al., 2013):

$[\eta]$ es la viscosidad intrínseca.

M_v es el peso molecular.

4.6 Formación de láminas de quitosano:

Se prepararon 4 muestras distintas variando la adición y cantidades de los compuestos. Los compuestos que se usan para la elaboración son: quitosano, látex, pasta de celulosa. Cabe destacar que se realizaron pruebas con el quitosano obtenido y con quitosano comercial, para comparar finalmente sus resultados. El proceso realizado fue el siguiente: Licuar 1g de papel reciclado por cada 10mL de agua, hasta formar una pasta uniforme. Posteriormente, en un vaso de precipitación se colocó cada una de las formulaciones que se presentan en la tabla 1, y se mezclaron hasta conseguir igualmente, una mezcla homogénea. Se colocó una capa de la muestra en cajas Petri de vidrio o en un marco para papel reciclado, ya que son los más recomendados para este ensayo. Posteriormente, se secaron durante 48 horas a temperatura ambiente (aire libre). Una vez completado este proceso, únicamente en el caso de ser necesario, se puede colocar los moldes en un horno durante 30 minutos para desprender de manera fácil la lámina de papel del molde (Valbuena, 2012). Una vez secas y desprendidas del molde, a las láminas se las pasó por un rodillo hasta disminuir su espesor.

Tabla 1

Formulaciones para la elaboración de láminas.

Formulación	Quitosano (g)	Látex (ml)	Pasta de celulosa (ml)
F1	2	10	10
F2	2	-	10
F3	2	2	10
F4	-	-	10

El procedimiento se realizó con las mismas formulaciones tanto para el quitosano obtenido como para el quitosano comercial.

4.7 Caracterización de papel:

4.7.1 Gramaje del papel:

La normativa INEN 536:2013 “Papel y Cartón – Determinación del gramaje” indica que el papel bond y/o papel para impresión debe tener un gramaje de 75-90g/m², mientras que la siguiente categoría de gramaje corresponde para cartulinas y papeles en general que buscan tener una mayor durabilidad y resistencia, teniendo un gramaje igual o mayor a 200g/m². Por lo que para medir el gramaje de las láminas obtenidas, primero se realizó un pesaje de las mismas, y posteriormente se calculó su área en m² a partir de la medición de su diámetro. Por lo que, al ser una lámina circular, para calcular su área se utilizó la siguiente fórmula:

$$A = \pi r^2 = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (7)$$

Donde:

A = área de la lámina,

r = radio de la lámina,

d = diámetro de la lámina.

Una vez obtenido su área, se dividió el peso en gramos para el área en m², y se obtuvo el gramaje final de la lámina. Adicional, se valoró el espesor de la lámina, ya que la misma debe cumplir un espesor de 0,09 a 0,12mm.

5. Resultados y Discusión

Se destaca la sintetización de tres distintos quitosanos, variando los tiempos de cada muestra y los lavados de neutralización posterior a cada etapa de la síntesis, lo cual se detalla a continuación.

5.1 Proceso de Acondicionamiento y Preparación de Cáscaras de Camarón

El proceso de acondicionamiento y preparación de cáscaras de camarón comienza con un lavado con agua potable y agua destilada. Después del lavado, las cáscaras de camarón fueron secadas a una temperatura constante de 52°C. Este proceso de secado se llevó a cabo durante un período de 24 horas con el fin de eliminar humedad residual de las cáscaras. El control de la temperatura busca que las cáscaras se sequen de manera uniforme y completa, para mantener su integridad estructural y evitar futuras degradaciones durante el almacenamiento y procesamiento posteriores. Una vez secas, las cáscaras de camarón fueron trituradas con el fin de obtener una textura uniforme y homogénea. Este proceso se llevó a cabo mediante una trituración en licuadora, continuando con un tamizado utilizando una malla de tamaño #20. Este proceso permitió separar las partículas de cáscara triturada en fracciones de tamaño uniforme, asegurando así que solo las partículas de tamaño óptimo sean utilizadas en las pruebas y experimentos subsiguientes. A las distintas muestras obtenidas se las nombró con los códigos M1 (muestra #1), M2 (muestra #2) y M3 (muestra #3).

Tabla 2

Pesos de las cáscaras obtenidos durante el proceso.

Muestra	Cáscaras lavadas (kg)	Cáscaras secas (g)	Cáscaras trituradas y tamizadas (g)
M1	1,3	600	60
M2	0,576	105	38,17
M3	1,5	1000	187,77

La variación de pesos en comparación al peso inicial se presenta por la eliminación de residuos de camarón existentes en las cáscaras, y por la separación también de cáscaras

descompuestas. Al haber tenido un menor tamaño de partícula en los dos primeros procesos fue la principal causa de contar con una menor cantidad de cáscaras disponibles para el proceso.

5.2 Desproteínización

Una vez obtenidos los resultados, se establece que la desproteínización es directamente proporcional al tiempo del proceso, sin embargo, no se puede exceder el tiempo límite de 18 horas, debido a que se pueden romper las cadenas poliméricas presentes en la muestra (Cocoletzi et al., 2009). La variación de resultados es producto de que en la primera muestra no se realizaron lavados de neutralización.

5.3 Desmineralización y Despigmentación

La etapa de desmineralización y despigmentación tiene el objetivo de producir quitina a partir de las cáscaras de camarón. A continuación, se detalla a profundidad el procedimiento utilizado:

5.3.1 Desmineralización con HCl al 10%

La muestra previamente desproteínizada, fue sumergida en una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 10% debido a su capacidad para disolver los componentes minerales de las cáscaras de camarón, permitiendo así la eliminación de los mismos.

5.3.2 Despigmentación con Etanol

El tiempo de lavado fue un parámetro variable, debido a que, mientras mayor tiempo estén las cáscaras en contacto con el etanol debe existir mayor eliminación de impurezas y de pigmentos propios del crustáceo, siempre que el tamaño de partícula de las cáscaras sea pequeño.

5.4 Desacetilación

El NaOH al 50% reacciona con la quitina, convirtiendo los grupos acetilo de su estructura y lo convierte en quitosano. Este proceso consideraba dos parámetros variables: la temperatura y el tiempo de desacetilación. Se eligió el tiempo como el parámetro a variar para observar el comportamiento de la muestra, ya que, según Cisneros Pérez et al. (2018), a mayor tiempo de contacto con el NaOH, mayor es la conversión de los grupos acetilo a grupos amida, característicos del quitosano. Esto se evidenció en los resultados mostrados en la tabla 6, donde la muestra M3, que tuvo un mayor tiempo de contacto con el hidróxido de sodio, presentó el mayor grado de desacetilación.

Al finalizar el proceso, las cáscaras de camarón fueron cuidadosamente retiradas de la solución de NaOH. Posteriormente, se realizaron lavados durante 8 horas a temperatura ambiente, con agua destilada para eliminar residuos de NaOH. Al igual que en los procesos anteriores, en la primera muestra no se realizaron estos lavados.

Tabla 3

Tiempos de procesamiento en la obtención de quitosano de diferentes muestras.

Muestra	Tiempo de desproteínización (h)	Tiempo de desmineralización (h)	Tiempo de despigmentación (h)	Tiempo de desacetilación (h)
M1	12	2	8	2
M2	18	3	36	48
M3*	18	3	36	48

***Nota:** Muestra M3 se la realiza con mayor tamaño de partícula que muestra M2.

Tabla 4

Rendimiento final de las cáscaras con relación a peso inicial utilizado para cada una de las muestras.

Muestra	Peso (g)	Rendimiento con relación a peso inicial de 2kg (%)	Rendimiento con relación a 30g utilizados (%)
M2	7	0,7	23,33
M3	19	0,95	63,33

Los datos presentan que el mejor rendimiento entre las tres muestras, es la muestra M3, siendo la que mayor rendimiento tiene en comparación a las otras dos muestras en las que se perdió una gran cantidad de cáscaras, debido al menor tamaño de partícula. A partir de esto se realizó también una caracterización del quitosano, mediante dos métodos distintos para conseguir más resultados comparables.

5.5 Caracterización Grado De Desacetilación Del Quitosano Obtenido

5.5.1 Análisis FTIR

El análisis FTIR se ha realizado en los Laboratorios de Química Instrumental, de la Universidad del Azuay, en el equipo “Nicolet Summit Pro FTIR Spectrometer”, con la finalidad de obtener resultados comparativos entre las muestras de quitosano obtenidas y el quitosano comercial utilizado en el laboratorio (Sigma Aldrich CAS 9012-76-4).

Tabla 5

Porcentaje de similitud entre las muestras sintetizadas con el quitosano comercial.

MUESTRA	PORCENTAJE (%)
COMERCIAL	-
M1	24,5
M2	29,2
M3	79,5

5.5.1.1 Bandas Características del Quitosano en FTIR

El espectro FTIR del quitosano presenta varias bandas características que son útiles para identificar y cuantificar su estructura y grado de desacetilación. Las bandas más relevantes incluyen:

Amida I (1650 cm^{-1}): Asociada con la vibración de estiramiento C=O propio de una amida primaria.

Amida II (1550 cm^{-1}): Relacionada con el estiramiento de CO en amida secundaria.

Amida III (1320 cm^{-1}): Corresponde a la vibración de estiramiento C-N y la vibración de flexión N-H.

Grupo Hidroxilo ($3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$): Bandas amplias correspondientes a las vibraciones de estiramiento O-H Y N-H.

Grupo Amino (1420 cm^{-1}): Bandas representativas a las vibraciones de flexión del grupo amino (Van de Velde & Kiekens, 2004).

Acetamida ($\sim 1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$): Relacionadas con la vibración de estiramiento C=O en los grupos acetamida, indicativas de las unidades de N-acetilglucosamina (Duarte et al., 2002).

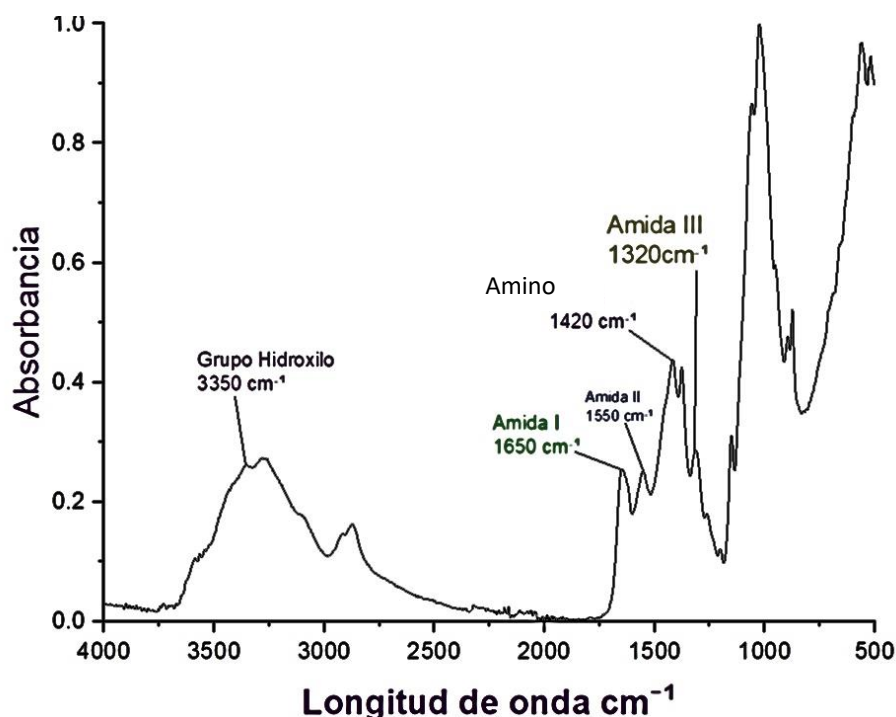


Figura 4. Picos característicos de los grupos funcionales de quitosano en FTIR.

5.5.2 Cálculo Grado de Desacetilación

Mediante este estudio, se ha determinado el grado de desacetilación del quitosano utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para ello, se analizaron muestras de quitosano comercial de marca Sigma Aldrich CAS 9012-76-4 y distintas muestras de quitosano obtenido en el laboratorio. Los datos de absorbancia fueron obtenidos, permitiendo así determinar el grado de desacetilación utilizando las bandas específicas a 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} . La absorción alrededor de 1320 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación en el plano de los grupos amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$) características de las unidades de N-acetilglucosamina. Siendo un indicador clave de la presencia de grupos N-acetil en el quitosano. A medida que el grado de desacetilación aumenta, la intensidad de esta banda disminuye, reflejando la conversión de unidades de N-acetilglucosamina a unidades de glucosamina. Por lo tanto, se puede cuantificar la cantidad de N-acetilglucosamina (Brugnerotto et al., 2001). Mientras que, la intensidad de la banda aumenta con el grado de desacetilación, reflejando un mayor contenido de glucosamina. Por lo tanto, es esencial para cuantificar la cantidad de unidades de glucosamina en la muestra (Pavia et al., 2008).

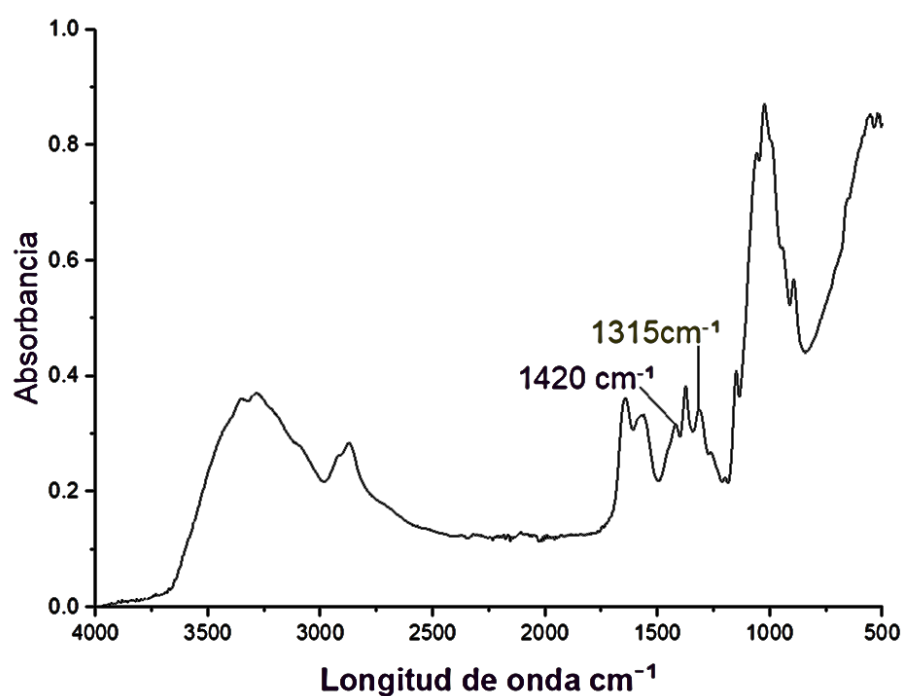


Figura 5. Picos de absorbancia del espectro de la muestra de quitosano comercial Sigma Aldrich CAS 9012-76-4.

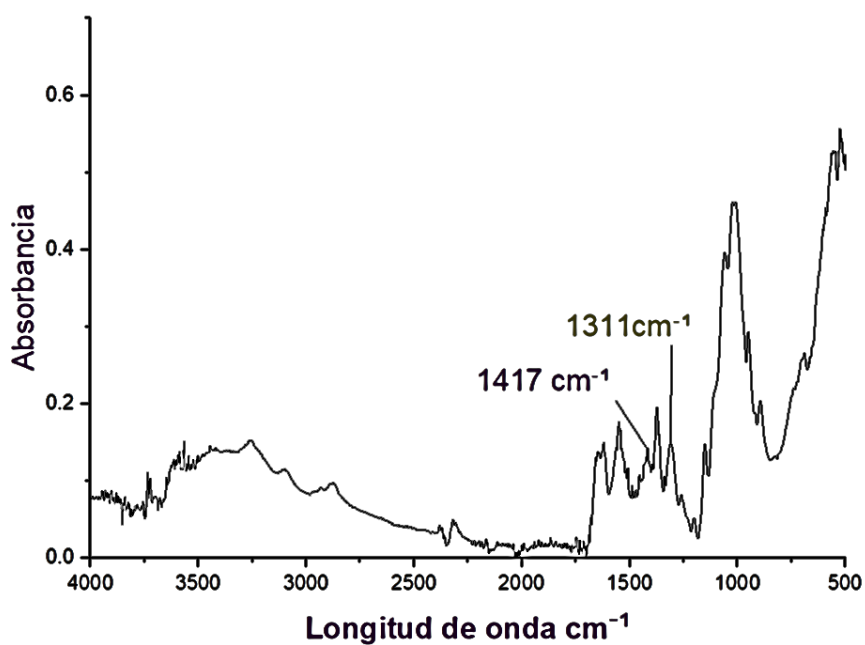


Figura 6. Picos de absorbancia del espectro de la muestra M2.

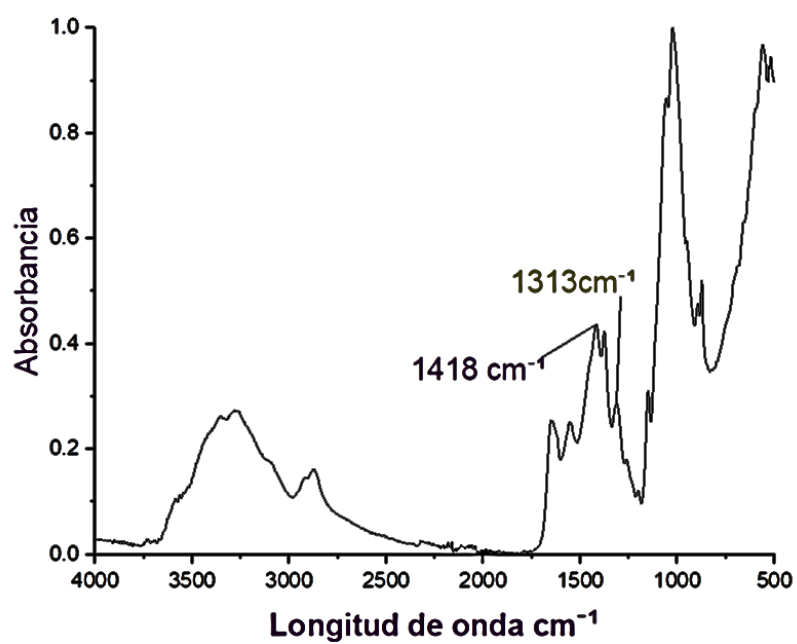


Figura 7. Picos de absorbancia del espectro de la muestra M3.

5.5.2.2 Procedimiento para el Cálculo del Área Bajo la Curva con el Método del Trapecio

Tabla 6

Contenido de áreas de absorbancia de las muestras sintetizadas y del quitosano comercial, con el cálculo del grado de desacetilación

MUESTRA	A1320	A1420	DD (%)
COMERCIAL	34,31	39,93	84,77
M2	3,230	2,100	63,23
M3	63,42	63,32	80,23

Los resultados finales de grado de desacetilación, ayudan a comprobar lo presentado anteriormente, que la muestra M2 tiene valores más alejados de desacetilación en comparación con el quitosano comercial, por lo que, la muestra aprobada que se acerca a los valores teóricos planteados de quitosano es la muestra M3, que tiene valores deseados, los cuales presentan similitud y cercanía a los valores obtenidos experimental y teóricamente del quitosano comercial.

5.5.3 CARACTERIZACIÓN VISCOSIMETRÍA CAPILAR DEL QUITOSANO OBTENIDO

Una vez obtenidos los datos, se calculó matemáticamente los valores reales a través de la fórmula de viscosidad específica y posteriormente de viscosidad intrínseca a partir de la fórmula de Mark-Houwink-Sakurada (Nilia de la Paz et al., 2013). Donde:

- t_0 el tiempo de caída del solvente, siendo este 70,61s obtenido del promedio entre datos de 70,74s y 70,48s.
- t es el tiempo de caída de la solución en el viscosímetro, y,
- c la concentración de la solución,

Se calculó la viscosidad específica con la fórmula de Mark Houwink Sakurada. Posteriormente, a partir de los datos presentados, se procedió a calcular la viscosidad

reducida. Una vez obtenidos los datos, se graficaron en Excel, colocando la concentración en el eje X y la viscosidad reducida en el eje Y. Esto permitió calcular la viscosidad intrínseca, que se obtuvo del intercepto de la línea de tendencia en el eje Y. Finalmente, utilizando los valores de viscosidad intrínseca, se calculó el peso molecular aplicando la fórmula establecida por Mark-Houwink-Sakurada.

Tabla 7

Resultados viscosimétricos muestra quitosano comercial.

CONCENTRACIÓN (g/ml)	TIEMPO t (s)	n _{sp}	n _{red} (g/ml)
3x10 ⁻⁴	113,6	0,610	2032
4x10 ⁻⁴	123,4	0,750	1870
5x10 ⁻⁴	127,2	0,800	1602
6x10 ⁻⁴	147,9	1,090	1823
7x10 ⁻⁴	151,7	1,150	1640

Tabla 8

Resultados viscosimétricos muestra quitosano M2.

CONCENTRACIÓN (g/ml)	TIEMPO t (s)	n _{sp}	n _{red} (g/ml)
3x10 ⁻⁴	72,90	0,030	108,1
4x10 ⁻⁴	74,47	0,050	136,8
5x10 ⁻⁴	77,16	0,090	185,4
6x10 ⁻⁴	79,53	0,130	210,6
7x10 ⁻⁴	81,62	0,160	222,8

Tabla 9

Resultados viscosimétricos muestra quitosano M3.

CONCENTRACIÓN (g/ml)	TIEMPO t (s)	n _{sp}	n _{red} (g/ml)
3×10^{-4}	86,66	0,230	757,8
4×10^{-4}	88,60	0,250	636,9
5×10^{-4}	89,72	0,270	541,3
6×10^{-4}	92,78	0,310	523,3
7×10^{-4}	95,67	0,350	507,1

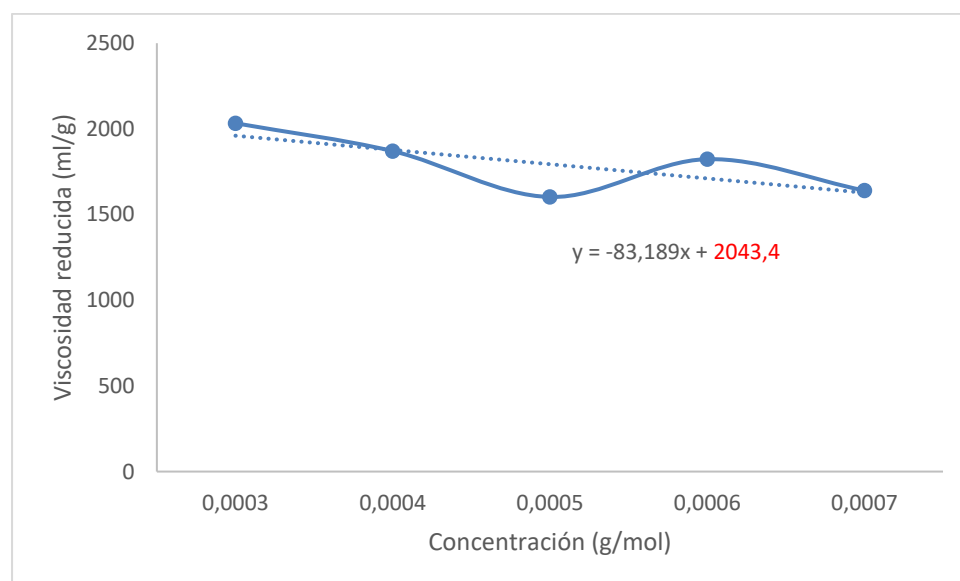


Figura 8. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra comercial

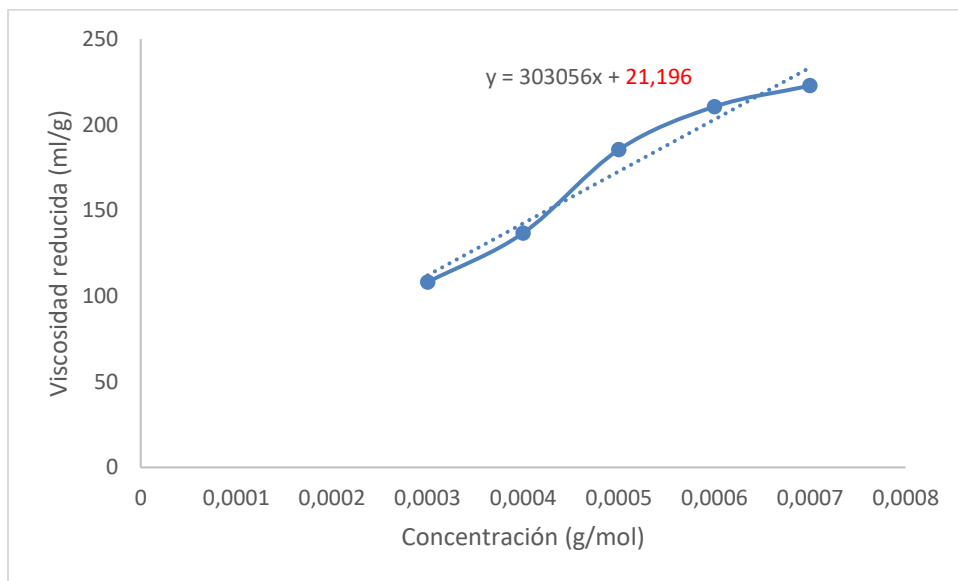


Figura 9. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra M2.

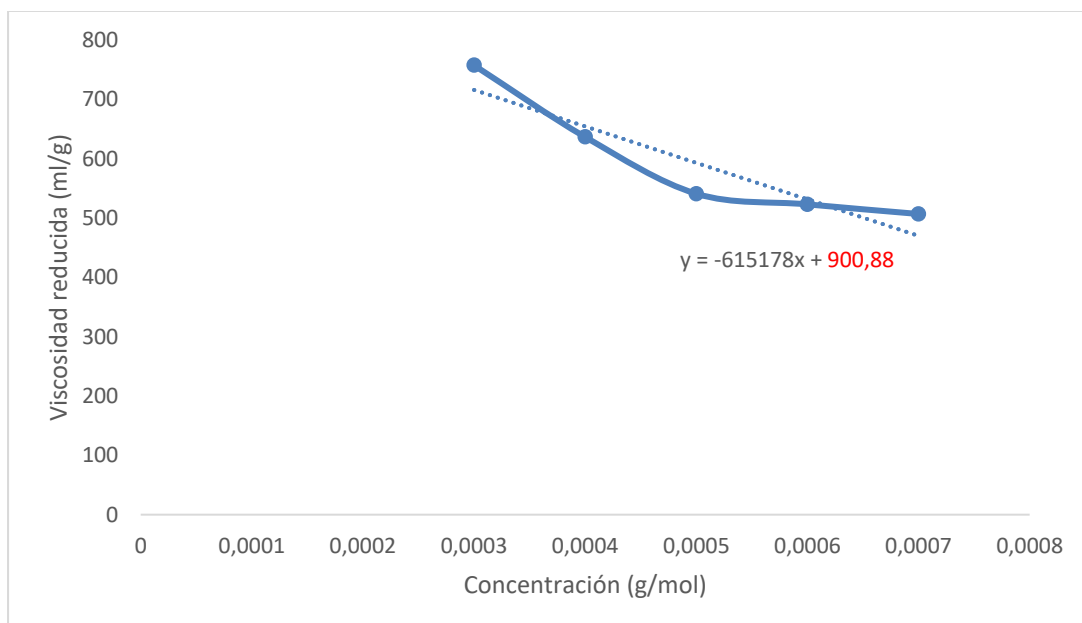


Figura 10. Obtención de viscosidad intrínseca de la muestra M3.

Tabla 10

Resultados de viscosidad intrínseca y peso molecular de cada muestra.

MUESTRA	η_{inh}	Mv (g/mol)
COMERCIAL	2043,4	425500
M2	21,200	6000
M3	900,88	198700

Los valores obtenidos son resultados deseados, ya que la muestra M3 ha demostrado consistentemente mejores resultados en comparación con las otras muestras presentando mejor valor de peso molecular (198700 g/mol), para continuar con el proceso de elaboración de las láminas, según el proceso establecido en el punto 4.6.

5.5.4 ELABORACIÓN DE LÁMINAS A PARTIR DE QUITOSANO

Se realizaron láminas únicamente con las muestras de quitosano comercial y quitosano muestra M3, debido a que, fueron las muestras que mejores resultados arrojaron en la caracterización. Las láminas que mejores resultados brindaron fueron las láminas de la formulación F3, tanto para la muestra comercial como para la muestra M3. Se definen como las mejores pruebas, debido a que en las formulaciones F1 y F2, el exceso de látex y la no presencia del mismo, respectivamente, no dan una composición de papel. En primer lugar las pruebas realizadas sin látex no se compactaron, y su resultado fue un polvo, similar al quitosano. Mientras que, la formulación que tenía un exceso de látex, brindó una estructura similar a un caucho, por lo cual, no presentó flexibilidad, ni absorbió la tinta de ningún material para escribir. Finalmente, la prueba que se validó, presentó gran flexibilidad, un cuerpo similar a una hoja y una dureza, realizando continuamente pruebas con tintas de esfero, marcador y lápiz, el mismo que también se realizó una prueba con borrador para comprobar su función, y la última prueba realizada fue de dureza, engrapando la misma. La variación observada entre las láminas sintetizadas con quitosano comercial y aquellas sintetizadas con quitosano obtenido M3 se refleja en su coloración. Las láminas de quitosano comercial presentan un tono blanquecino, mientras que las de quitosano obtenido M3 tienen una coloración amarillenta, debido a ciertas impurezas provenientes del papel reciclado. Además, es importante destacar que la formulación F4 no mostró consistencia y se rompió al retirarla de la caja de Petri, por lo que se decidió descartarla.

Se adjuntan evidencias de láminas elaboradas con quitosano comercial y muestra M3:

Formulación F1:



Figura 11. Resultado form. F1, muestra comercial.



Figura 12. Resultado form. F1, muestra M3

Formulación F2:



Figura 13. Resultado form. F2, muestra comercial.



Figura 14. Resultado form. F2, muestra M3.

Formulación F3:



Figura 15. Resultado form. F3, muestra comercial.



Figura 16. Resultado form. F3, muestra M3.

Una vez elaboradas las láminas, se procedió con el cálculo del gramaje:

Tabla 11

Resultados de gramaje de láminas elaboradas.

MUESTRA	PESO (g)	DIÁMETRO (m)	ÁREA (m ²)	ESPESOR (mm)	GRAMAJE (g/m ²)
F1, Comercial	0,880	0,037	0,001	0,100	80,00
F1, M3	10,79	0,086	0,006	0,100	189,3
F3, Comercial	0,210	0,078	0,005	0,100	4,375
F3, M3	2,700	0,079	0,005	0,100	55,10

Los resultados obtenidos demuestran que la formulación F1 de la muestra comercial y la formulación F3 de la muestra M3 tienen los mejores resultados en cuanto a gramaje, sin embargo sus valores se encuentran por debajo del rango (90-120g/m²) para papel, por lo que, sería recomendado aumentar el peso de la lámina sin modificar su espesor, y manteniendo la relación de la materia prima para obtener el gramaje deseado dentro de los límites establecidos. Mientras que la formulación F1 de la muestra M3 tiene un gramaje cercano al establecido para cartulinas (200g/m²), sin embargo, su textura no es similar debido al exceso de látex, por lo que no se recomienda su uso.

6. Conclusiones

El presente estudio demuestra que es posible obtener quitosano a partir de cáscaras de camarón mediante un proceso de extracción. El método desarrollado ha demostrado ser efectivo. Los tiempos óptimos para cada etapa se determinaron como 18 horas para desproteinización, 3 horas para desmineralización, 36 horas para despigmentación y 48 horas para desacetilación. Las bandas de amida I y glucosamina en el FTIR confirmaron la efectividad del proceso de desacetilación. Se obtuvieron los valores de los picos, lo que finalmente brinda resultados del grado de desacetilación de 84,77% para la muestra comercial, 63,23% para la muestra M2 y 80,23% para la muestra M3. Adicionalmente, se obtuvo de manera simultánea los pesos moleculares de cada una de las muestras siendo 425500 g/mol para el comercial, muestra M2 obtuvo un peso molecular de 6000 g/mol y 198700 para la muestra M3, concluyendo así que la muestra M3 tiene los resultados más cercanos al quitosano comercial con respecto a las otras muestras obtenidas.

Los resultados de la muestra M1 no se incluyeron, ya que se determinó que esta muestra no completó el proceso de desacetilación. Por lo tanto, sus resultados no fueron considerados. Sin embargo, los datos obtenidos se presentan a continuación en los anexos.

La investigación concluyó que la mezcla recomendada para la sintetización de láminas, se compone de 2 gramos de quitosano, 2 mililitros de látex y 10 mililitros de pulpa de celulosa. Se valoró el gramaje de cada una de las láminas, para con este valor obtenido, saber en qué categoría de papel se encuentran las láminas sintetizadas, encontrándose cercano al rango deseado, concluyendo que a través de este proceso si se puede obtener papel.

Finalmente, se recomienda que es preferible la adición de quitosano a la formulación de papel que reemplazar la celulosa con quitosano, ya que al retirar completamente la celulosa, el papel no forma una estructura compacta.

7. Referencias

- Arbia, W., Arbia, L., Adour, L., & Amrane, A. (2013). *Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods*. Science Now, 15(2), 415-5248.
- Atkinson, J., Mondala, A., Senger, Y. D. S., Al-Mubarak, R., Young, B., Pekarovic, J., & Joyce, M. (2016). *Chitosan as a paperboard coating additive for use in hvac (heating, ventilation and air conditioning) applications*. Cientif, 20(7), 4587-5474.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Arguelles-Monal, W., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2001). "An Infrared Investigation in Relation to Chitin and Chitosan Characterization." Polymer, 42(8), 3569-3580.
- Canché-Escamilla, G., De los Santos-Hernández, J. M., Andrade-Canto, S., & Gómez-Cruz, R. (2005). *Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano*. Información tecnológica, 16(1), 83-88. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642005000100012>
- Chávez, A., Marinela, C., Valbuena, A., & López, A. (2012). *Obtención y caracterización de papel de quitosano*.
- Chen, X., & Liu, Y. (2014). *Determination of the Molecular Weight of Chitosan by Viscosimetry*. Journal of Polymer Science, 52(3), 485-492.
- Cocoletzi, H. H., Almanza, E. Á., Agustin, O. F., Nava, E. L. V., & Cassellis, E. R. (2009). *Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón*. Química Analista, 1, 1241-42.
- Duarte, M. L., Ferreira, M. C., Marvão, M. R., & Rocha, J. (2002). "An Optimised Method to Determine the Degree of Acetylation of Chitin and Chitosan by FTIR Spectroscopy." International Journal of Biological Macromolecules, 31(1-3), 1-8.
- Elias, H.-G. (2005). *Macromolecules: Volume 2*. Industrial Polymers and Syntheses. Wiley-VCH.
- Hernández, Y. G. T. (2015). *Extracción y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco*. Extracción Quitosano, 874-1451.
- Hubbe, M. A., Venditti, R. A., & Rojas, O. J. (2007). *What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling*. A review. BioResources, 2(4), 739-788.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). (2013). INEN 536: *Papel y Cartón - Determinación del Gramaje*. Quito, Ecuador: INEN.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). (2019). INEN 2417: *Papel y Cartón - Determinación del Espesor*. Quito, Ecuador: INEN.

- Kasaai, M. R. (2007). Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers*, 68(3), 477-488. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.006>
- Khan, T. A., Peh, K. K., & Ch'ng, H. S. (2002). *Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods*.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
- Lárez Velásquez, C., (2006). *Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro*. *Avances en Química*, 1(2), 15-21.
- Mannise, R., & Navarrete, V. (2012). *Madera de papel una idea que salva árboles*. *Ecocosas*, Cucuta, 4(1), 1478-12.
- Muthu, M., Gopal, J., Chun, S., Devadoss, A. J. P., Hasan, N., & Sivanesan, I. (2021). *Crustacean Waste-Derived Chitosan: Antioxidant Properties and Future Perspective*. *Antioxidants*, 10(2), 228. <https://doi.org/10.3390/antiox10020228>
- Navarro, A. E., Manrique, Á., Iparraguirre, E., Díaz, C., Jacinto, C., Cuizano, N., & Llanos, B. P. (2010). *Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(4), 313-321.
- Nilia de la Paz, , Dania Pérez, , Mirna Fernández, , Orestes Darío López, , Antonio Nogueira, Manuel Rapado Paneque⁴, , Sonia Altanés Valentín⁴, & , Caridad M. García¹. (2013). *Evaluación viscosimétrica del Quitosano derivado de La quitina de Langosta*.
- Paavilainen, L. (1996). *Opportunities for the use of nonwood fibers in papermaking*. *Tappi Journal*, 79(11), 44-50.
- Reyes, V. (2019). *Producción de quitosano a partir de desechos de camarón generados del procesamiento industrial*. *Ciencias Biológicas UANL*, 1457-9632.
- Rinaudo, M. (2006). "Chitin and chitosan: Properties and applications." *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603-632.
- Roberts, J.C. (1996). *Paper Chemistry*. Springer Science & Business Media.
- Rodríguez-Pedroso, A. T., Bautista-Baños, S., Ramírez-Arrebato, M. Á., Plascencia-Jatomea, M., Hernández-Ferrer, L., Rodríguez-Pedroso, A. T., Bautista-Baños, S., Ramírez-Arrebato, M. Á., Plascencia-Jatomea, M., & Hernández-Ferrer, L. (2021). *Quitosano y*

- sus derivados, polímeros naturales con potencial para controlar a Pyricularia oryzae* (Cav.). *Cultivos Tropicales*, 42(4).
http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0258-59362021000400015&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Romero–Serrano, A., & Pereira, J. (2020). *Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones*. *Ingeniería UC*, 27(2), 118-135.
- Sardi, E. M. L. (2007). *Fabricación de pasta de celulosa Aspectos técnicos y contaminación ambiental*. *Ep Pulp*, 12(1), 158-412.
- Smith, A., Johnson, B., & Smith, C. (2015). Application of FTIR in Polymer Analysis. *Journal of Spectroscopy*, 15(2), 45-62.
- Smook, G. A. (2002). *Handbook for pulp & paper technologists* (3rd ed.). Angus Wilde Publications.
- Strobl, G. (2007). *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer Science & Business Media.
- Trang Si, Trung & Thein-Han, Wahwah & Qui, Nguyen & Ng, Chuen & Stevens, Willem. (2006). *Functional characteristics of shrimp chitosan and its membranes as affected by the degree of deacetylation*. *Bioresource technology*. 97. 659-63.
[10.1016/j.biortech.2005.03.023](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.023).
- Valbuena, A. (2012). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PAPEL DE QUITOSANO*. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 41-51.
- Valero-Valdivieso, M. F., Ortigón, Y., & Uscategui, Y. (2013). *Avances Y Perspectivas Biopolímeros: Progress And Prospects*. *Biopolímeros*, 8(4), 101-234.
- Van de Velde, K., & Kiekens, P. (2004). *Análisis de la estructura y grado de sustitución de quitina, quitosano y dibutirilquitina mediante espectroscopia FT-IR y RMN 13 C en estado sólido*. *Carbohydrate Polymers*, 58(4), 409-416.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.004>.
- Xie, H., Du, H., Yang, X., Si, C., & Zhang, X. (2014). Application of chitosan and its derivatives in paper coatings: A review. *Polymers*, 6(6), 1837-1850.
- Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). *Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications*. *Marine Drugs*, 13, 1133-1174.
<https://doi.org/10.3390/md13031133>

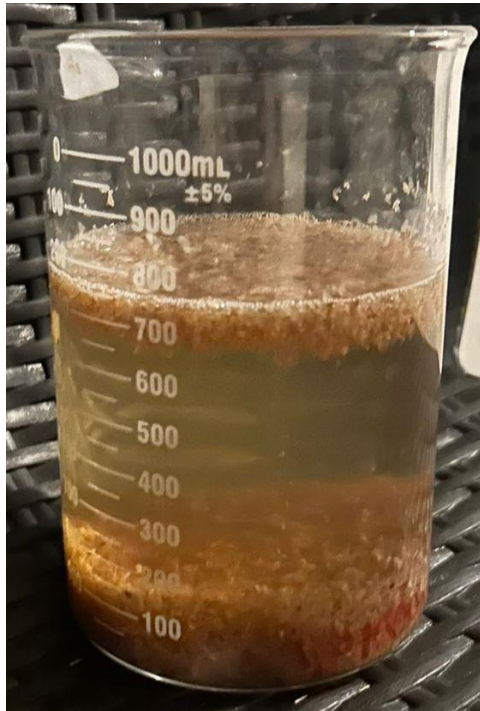
8. Anexos



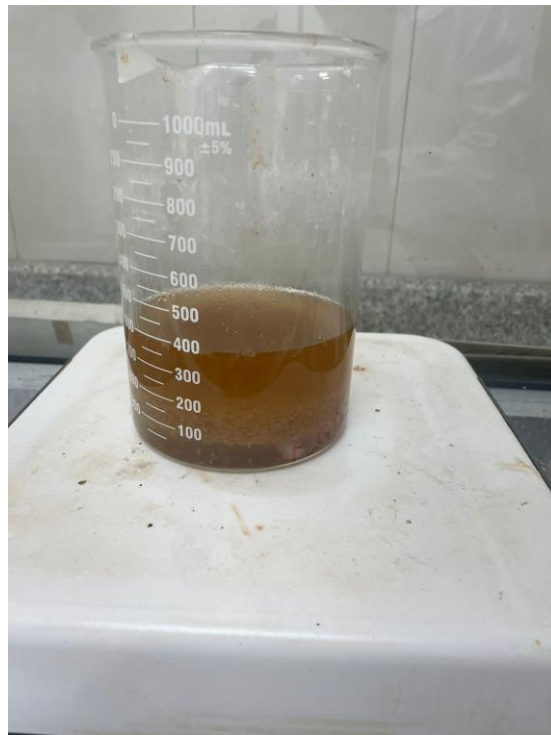
Anexo A. Lavado de cáscaras



Anexo B. Secado de cáscaras.



Anexo C. Desproteinización de cáscaras.



Anexo D. Desmineralización de cáscaras.



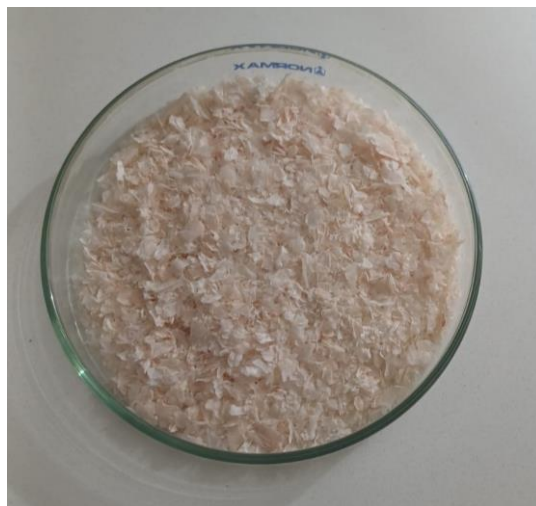
Anexo E. Despigmentación de cáscaras.



Anexo F. Lavados de cáscaras con etanol.



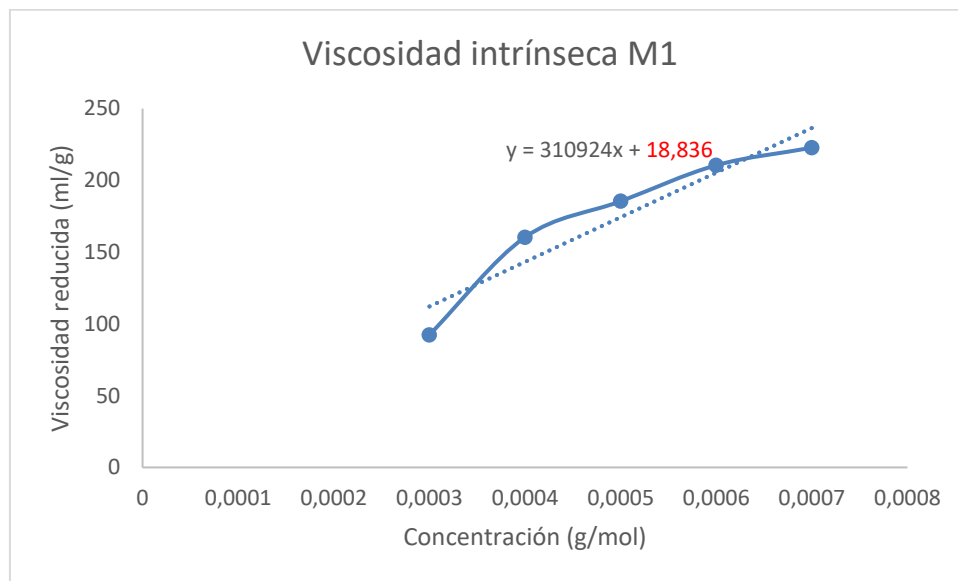
Anexo G. Desacetilación de cáscaras.



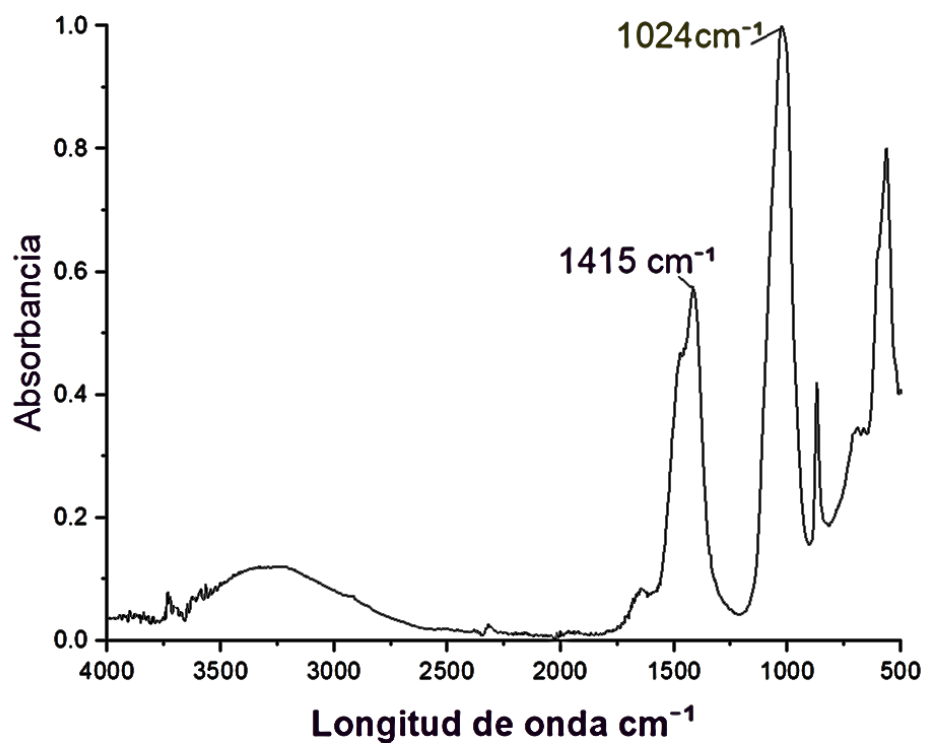
Anexo H. Quitosano obtenido.

CONCENTRACIÓN (g/ml)	TIEMPO t (s)	n_{sp}	n_{red} (g/ml)	n_{inh}
3×10^{-4}	72,57	0,028	92,37	
4×10^{-4}	75,14	0,055	160,4	
5×10^{-4}	77,16	0,090	185,4	18,83
6×10^{-4}	79,53	0,130	210,5	
7×10^{-4}	81,62	0,160	222,8	

Anexo I. Resultados viscosimétricos para muestra quitosano M1.



Anexo J. Gráfico para obtener viscosidad intrínseca de muestra M1.



Anexo K. Espectro de muestra de quitosano M1.