

CAPITULO 3

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con la finalidad de demostrar que actualmente se están realizando nuevos estudios y aplicación de nuevas tecnologías con respecto al desperdicio del exoesqueleto del camarón, se manifiesta que el quitosano obtenido por medio de las extracciones es un polisacárido y que gracias a su versatilidad, puede ser usado en un sinnúmero de aplicaciones.

Si bien es cierto lo principal en este tema de estudio es la caracterización como emulsionante, es de suma importancia recalcar primero que se debe obtener el quitosano. En la actualidad el quitosano es un compuesto que esta siendo muy estudiado y muchas empresas y universidades se dedican a determinar el mejor procedimiento de obtención del quitosano. Dentro del exoesqueleto del camarón existe una

gran cantidad de compuestos químicos, los cuales deben de ser transformados, modificados y eliminados hasta obtener el quitosano. Los métodos utilizados para la extracción de quitosano guardan cierta similitud entre ellos, pero la base es siempre la misma y su importancia radica en la acción sobre los compuestos químicos. Las variaciones en tiempos, temperaturas y concentraciones para la extracción son las variables que afectan directamente a la calidad de quitosano que se desea obtener en función del grado de desacetilación.

El hecho de adicionar una solución alcalina a bajas concentraciones genera en los caparazones la desnaturalización proteica por hidrólisis y un debilitamiento de su estructura, y por consiguiente disminuye el volumen. Debido a que el exoesqueleto presenta grandes cantidades de calcio, la acción de adicionar ácido clorhídrico como método de extracción ayuda en la formación de complejos de cloruro de calcio, por una disociación del cloro y el hidrógeno, los cuales son removidos por medio del lavado. De tal manera, la composición química del exoesqueleto se ve alterada por la eliminación de proteínas y minerales, quedando así, la estructura de la quitina. El mayor desafío fue transformar la quitina en quitosano, lo cual se consiguió por medio de hidróxido de sodio a una concentración muy alta. Esto se logró por medio de la remoción de los

grupos acetilo de la estructura original logrando así un quitosano que, para efecto de mejor presentación y uso, se lo procedió a secar y moler.

3.1. Valoración de los métodos estudiados como emulsionante

Una vez obtenido el quitosano, lo mas importante fue definir cual método de extracción resultó el mejor para ser aplicado como emulsionante. Puesto que la emulsificación no es una ciencia exacta, son necesarias ciertas generalizaciones fundadas en la experiencia de tanteos y pruebas realizadas. Debido a las limitaciones de la tecnología fue un poco difícil de predecir el grado exacto de desacetilación de cada uno de los tres tipos de quitosano. Haciendo referencia a la literatura, a medida que el grado de desacetilación aumenta, el quitosano estabiliza en mayor medida una emulsión de tipo aceite en agua. Este tipo de emulsión fue la escogida para las pruebas porque al realizar la remoción del grupo acetilo, el monómero de la cadena que se origina, representa la parte hidrofílica de la cadena. Si el grado de desacetilación es mayor, por consiguiente más cantidad de monómeros hidrofílicos se va a formar.

La preparación de la emulsión consiste por lo tanto en 20% de aceite de girasol, 80% de ácido clorhídrico en una concentración de 0.1M y

0.2% de quitosano, por cada uno de los diferentes métodos, es decir el Hindú, el propuesto y el de la Universidad Técnica de Ambato.

Un buen emulsionante es aquel que puede crear una emulsión tal que visiblemente no sea fácil de detectar. El volumen de cremado es una herramienta muy útil para determinar la estabilidad en una emulsión. A medida que el cremado o volumen de separación entre el agua y el aceite aumenta, mayor es la inestabilidad de la emulsión y, por lo tanto, menos eficiente resulta ser el emulsionante.

Adicionalmente, se preparó una emulsión denominado “Blanco”. Esta consiste en realizar la preparación de la emulsión sin la adición de emulsionante. En esta solo constituye una mezcla el aceite y la solución acuosa de ácido clorhídrico, en las proporciones antes establecidas. Este Blanco va a funcionar como el patrón con el cual los tres métodos serán comparados, ya que ambas fases se van a separar rápidamente en dos fases diferenciadas por el contraste de la densidad. En la tabla 3 podemos observar que la desestabilización de la emulsión se realizó casi de inmediato. Al primer minuto que se concluyó la emulsión, ya se había formado un 50% de cremado y la tendencia fue en crecimiento progresivo hasta llegar a un 90%, solamente 20 minutos de finalizada la emulsión.

Con esto se ratifica el hecho de que las emulsiones son sistemas muy inestables y que siempre van a ser propicios para la desestabilización, ya sea a corto, largo o mediano plazo.

Tabla 3
Blanco (80% 0,1 M HCl + 20% aceite)

Tiempo (h)	CI 1	CI 2	CI promedio
0,02	55	50	52,5
0,03	55	65	60,0
0,05	55	65	60,0
0,08	60	80	70,0
0,17	60	85	72,5
0,25	70	85	77,5
0,33	70	90	80,0
0,5	75	90	82,5
1	80	90	85,0
2	80	90	85,0

Elaborado por: Luis Soro G

En la estabilidad de la emulsión las partículas o gotas se mueven hacia la superficie hasta llegar a un límite en el cual no puedan subir más y se empiezan a agrupar formando una capa o “crema”.

En la tabla 4 se puede apreciar los valores de índice de cremado para el Proceso 1. Se puede apreciar que desde los 15 minutos hasta que se cumplió las 48 horas el índice de cremado no sufrió cambios

considerables. Pero en un principio la emulsión se desestabilizó muy pronto, lo cual indica que la energía del sistema es baja ya que en pocos minutos de finalizada la homogenización, las partículas de aceite se dirigen a la superficie.

Tabla 4

Proceso 1

Tiempo (h)	CI 1	CI 2	CI promedio
0,03	40	30	35
0,08	50	40	45
0,17	60	50	55
0,25	65	60	62,5
0,33	65	60	62,5
0,42	65	60	62,5
0,5	65	60	62,5
1	65	60	62,5
19	70	65	67,5
20	70	65	67,5
24	70	65	67,5
48	70	65	67,5

Elaborado por: Luis Soro G

Para el Proceso 2 se puede apreciar en la tabla 5 que durante el mismo tiempo en el cual se desestabiliza la emulsión, el volumen de cremado es ligeramente mayor, haciendo que el quitosano obtenido en el Proceso 1 tenga mejores propiedades para considerarlo como emulsionante. El cambio de los diferentes valores del índice de cremado es muy drástico en comparación con el método 1. Si bien es cierto el valor del índice de cremado se mantuvo constante en

promedio por mayor tiempo, al inicio se notó muy claramente una desestabilización de la emulsión.

Tabla 5

Proceso 2

Tiempo (h)	CI 1	CI 2	CI promedio
0,02	50	30	40
0,03	60	45	52,5
0,08	60	50	55
0,17	70	60	65
0,25	70	60	65
0,33	70	60	65
0,42	70	65	67,5
0,5	70	65	67,5
1	75	70	72,5
20	75	70	72,5
24	75	70	72,5
48	75	70	72,5

Elaborado por: Luis Soro G

Por último, el método de la Universidad Técnica de Ambato resultó ser el quitosano que mejor se aplica para ser considerado un emulsionante. El quitosano obtenido pudo ejercer la permanencia de la emulsión por mucho más tiempo hasta ser desestabilizado en relación a los otros tipos de quitosano.

Durante la primera hora de observación, no se produjo un cambio en el índice de cremado, pero entre las 19 y 48 horas posteriores sí se pudo ver un incremento considerable.

Esto nos indica que este tipo quitosano se adaptó mejor a las condiciones y tipo de emulsión establecidas. La energía del sistema es mucho mayor en comparación a los dos métodos anteriores puesto que se requiere mayor tiempo para poder romper y desestabilizar el sistema. Incluso se puede pensar que el grado de desacetilación es mayor en este quitosano que los anteriores, puesto que se acopló mejor a la emulsión aceite en agua.

Tabla 6

Proceso 3

Tiempo	CI 1	CI 2	CI promedio
0,08	0	0	0
0,17	0	0	0
0,25	0	0	0
0,33	0	0	0
0,42	0	0	0
0,5	0	0	0
1	0	0	0
19	70	70	70
20	70	70	70
24	70	70	70
48	75	80	77,5

Elaborado por: Luis Soro G

El quitosano es un emulsionante catiónico que produce una separación entre las gotas de aceite. De tal manera que las gotas se cargan eléctricamente en su superficie, siendo esta carga del mismo

signo para todas las gotas y por lo que la repulsión electrostática impide que se unan entre sí.

En la siguiente figura se observa el resumen de los resultados de la acción del quitosano como emulsionante. Como se puede apreciar el mejor procedimiento corresponde al de la Universidad Técnica de Ambato, que obtiene un mejor quitosano para la emulsión aceite en agua. Para un mismo punto de referencia, a las 20 horas desde que se inició la emulsión, se puede apreciar que los valores de CI de los tres métodos son similares, pero la ventaja del tercero es que antes transcurrió el tiempo con un valor del índice de cremado mucho menor. La desestabilización de los dos primeros métodos fue tan precipitada que no conviene ese tipo de quitosano ser usado como emulsionante.

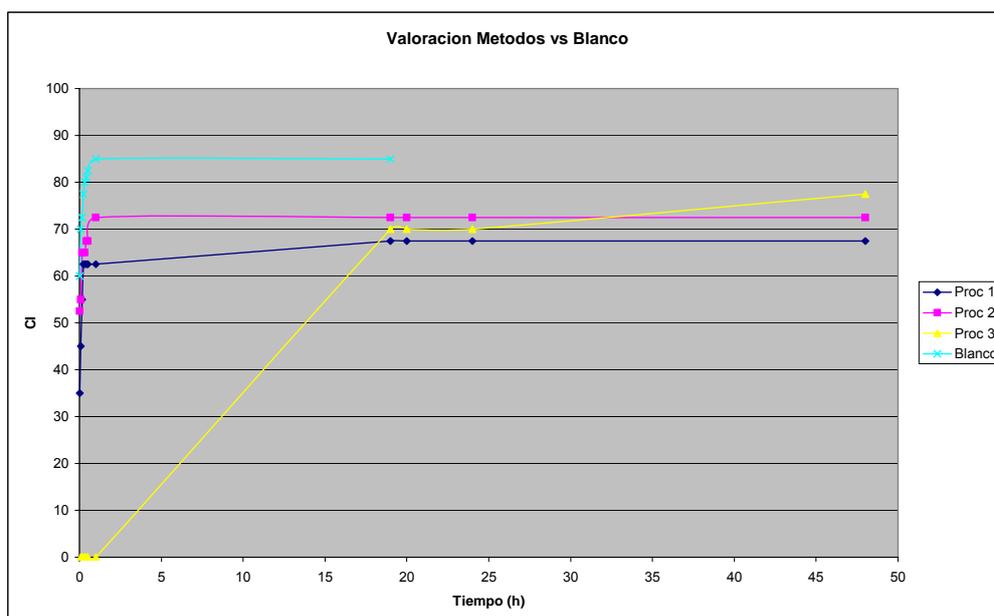


Figura 6. Valoración de los métodos como emulsionantes

Elaborado por: Luis Soro G.

3.2. Efecto del pH en la estabilidad de la emulsión

La estabilidad de una emulsión depende de la carga electrostática del emulsionante, del pH del medio y de la fuerza iónica en la fase acuosa.

Cuando los valores de pH están por debajo de la neutralidad la carga eléctrica de las gotas evita la floculación porque forma repulsión entre las mismas. Por el contrario, cuando los valores de pH son cercanos al punto neutro, la repulsión de las cargas es baja por lo tanto se desestabiliza la emulsión.

Para este análisis se utilizó solución acuosa de ácido clorhídrico para obtener el medio ácido en dos concentraciones: 0.1 M y 0.01 M dando como pH finales 4 y 6 respectivamente. En el punto neutro solamente se utilizó agua destilada, confirmando así un pH de 7. Por otro lado, en el rango del pH alcalino se utilizó como sustancia bicarbonato de sodio en concentraciones de 1 y 3%. Con esto los valores finales del pH resultaron ser 8 y 9. Siempre se respetó la relación de 80% de la solución acuosa, ya sea de ácido o álcali (fase continua), 20% de aceite de girasol y 0.2% de quitosano.

El quitosano es un biopolímero catiónico que tiene un grupo amino en su estructura, y debido a este grupo, la estabilización de una emulsión es producida por una repulsión electrostática, de tal manera que es afectada con el pH. En la figura 7 se puede observar el comportamiento del quitosano a diferentes valores de pH. Es notorio que cuando está en un pH ácido, la estabilidad de la emulsión es mucho mayor. Esto se debe a que en medios ácidos aumenta la concentración de protones en la solución, de tal manera que el grupo amino se mantiene positivamente cargado, produciendo la separación electrostática entre las gotas.

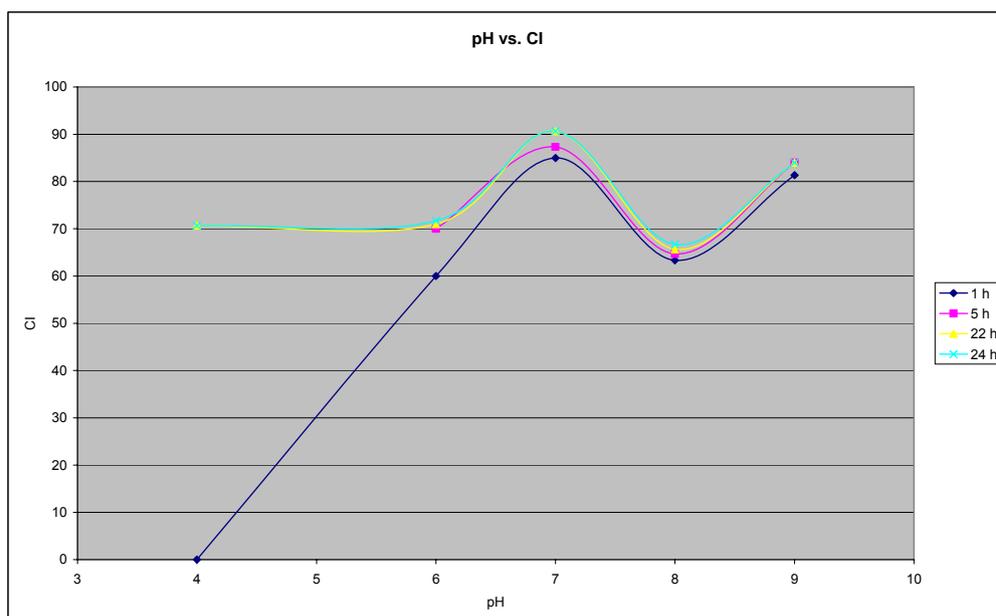


Figura 7. Efecto pH vs índice de cremado
Elaborado por: Luis Soro G.

Muchos estudios mencionan que en medios ácidos el poder emulsionante del quitosano se incrementa debido a que la estructura helicoidal del quitosano se mantiene reduciendo su movilidad.

Por otro lado, se puede observar que a medida que el pH se acerca al pKa del quitosano ($\approx 6.3 - 7$) la solución se vuelve más inestable. Esto es debido a que cuando $\text{pH} = \text{pKa}$ la carga positiva del quitosano desaparece, reduciendo la repulsión entre gotas.

Cuando el valor del pH se incrementa con bicarbonato de sodio, se puede notar un ligero aumento de estabilidad, paulatinamente. Esto indicaría que al disminuir la solubilidad incrementaría la interacción

entre polímeros, formando una estructura gelificante lo cual mantiene separada las gotas de aceite.

3.3. Efecto de la concentración de quitosano

En una emulsión es muy importante controlar y determinar la concentración que se necesita para que un emulsionante actúe eficientemente. Para las pruebas de laboratorio se escogió un rango entre 0.2% al 1% de quitosano obtenido.

En la figura 8 se puede apreciar el comportamiento del quitosano a diferentes concentraciones:

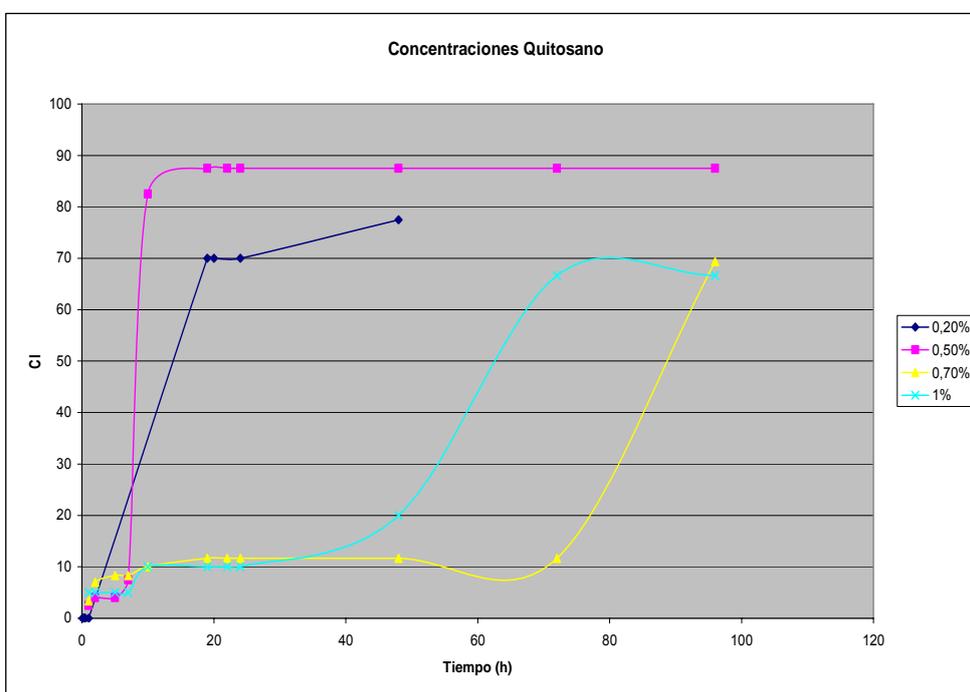


Figura 8. Concentraciones de quitosano vs índice de cremado
Elaborado por: Luis Soro G.

Cuando se utilizó 0.5% se pudo observar que el valor del índice de cremado fue aumentando progresivamente, pero entre las 7 y 10 horas existió una violenta separación entre las fases, haciendo que el índice de cremado se incrementara y por lo tanto el sistema se desestabilizó bruscamente.

Cuando se realizó las pruebas con concentraciones de 0.7% y 1% se pudo apreciar considerablemente una mejoría de la estabilidad de la emulsión. Las fases de aceite y de agua se homogenizaron satisfactoriamente y presentaron un comportamiento similar inicial. La emulsión funcionó mejor con una concentración de 0.7% de quitosano pues pudo permanecer por mayor tiempo sin que se desestabilice el sistema en comparación con la de 1%. Esta, (1%), funcionó muy bien como emulsionante pero debido a sus propiedades de gelificación, formó una capa entre las gotas de aceite y agua creando un distanciamiento y así evitando que se reagrupen.

Cabe recalcar, que la concentración de un emulsionante, se ve afectada directamente a la eficacia de la homogenización. Esto es que, a medida que es mejor la homogenización, mayor cantidad de partículas se van a crear por disminución de tamaño, y el área

interfacial va a aumentar requiriendo así que exista una mayor cantidad de quitosano.

3.4. Efecto iónico en la emulsión

El efecto iónico en la emulsión es un factor muy importante en el cual se determinó que el cloruro de sodio reacciona con el quitosano formando interacciones electrostáticas. La fuerza iónica en una solución acuosa depende de la concentración de los iones contenidos. Así, a medida que la fuerza iónica aumenta, la repulsión electrostática es progresivamente menor.

En las figuras 9 y 10 se explica claramente el comportamiento que tiene el quitosano y el efecto de adicionar una solución salina a la emulsión. Al ser el quitosano un biopolímero catiónico, interactúa con el cloruro de sodio. De esta manera se disminuye la repulsión electrostática entre las gotas de aceite. Así, el quitosano actúa con el ión cloruro disminuyendo la carga positiva en la superficie de la gota. Como las gotas están cargadas eléctricamente en su superficie, siendo esta carga del mismo signo para todas las gotas, la repulsión electrostática impide que se unan entre sí.

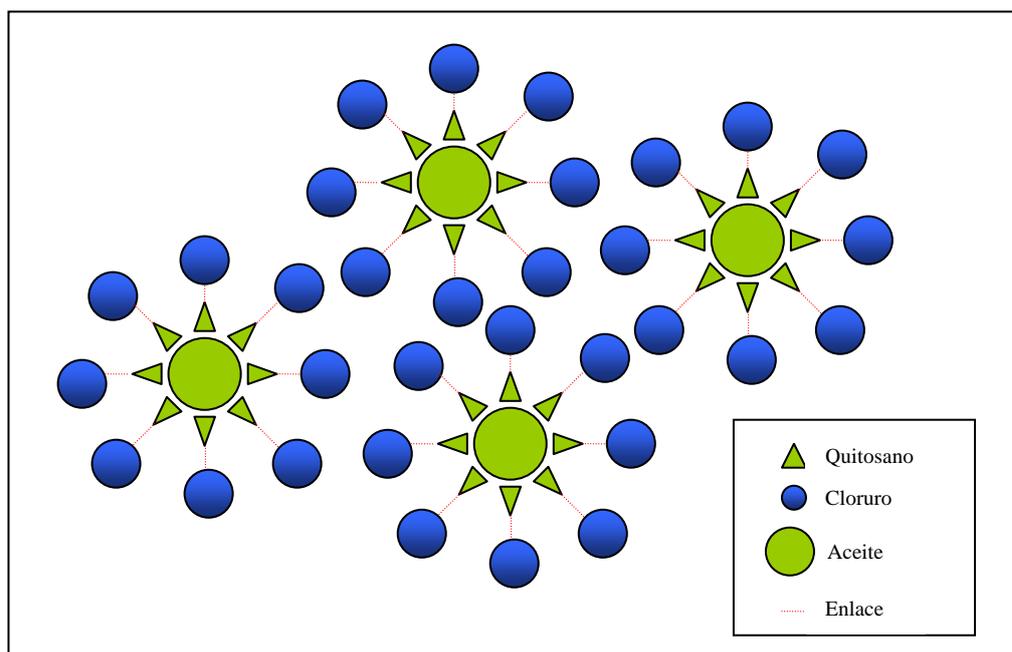


Figura 9. Uniones electrostáticas quitosano – cloruro. Altas concentraciones
Elaborado por: Luis Soro G.

Si la concentración de cloruro disminuye el esquema se lo visualizaría de la siguiente manera:

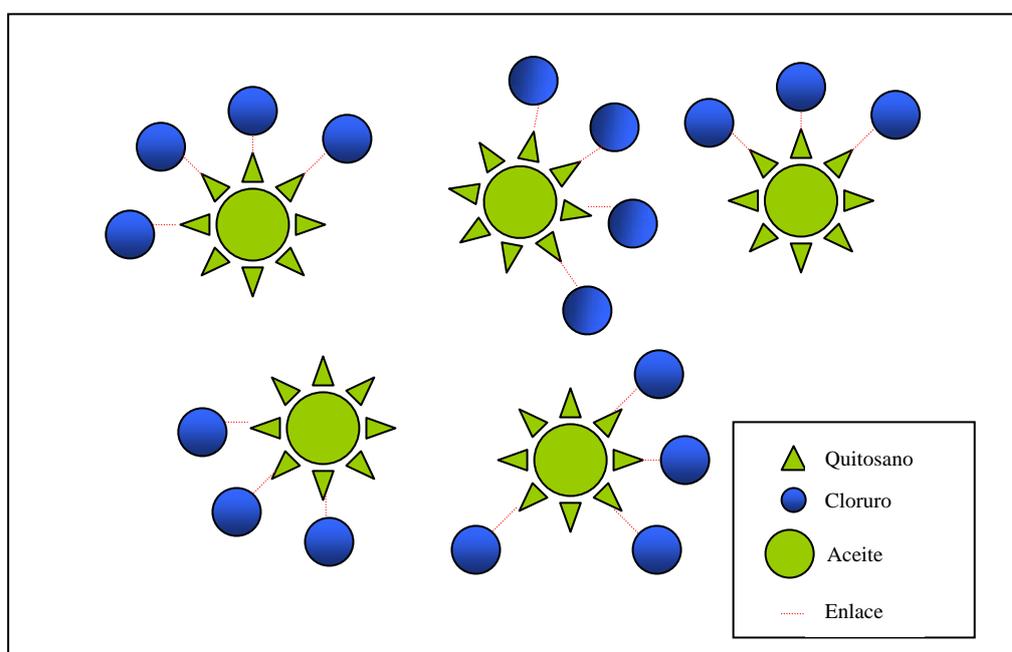


Figura 10. Uniones electrostáticas quitosano – cloruro. Bajas concentraciones
Elaborado por: Luis Soro G.

Esto lo podemos observar en las siguientes tablas, donde varían la concentración de cloruro de sodio entre 0.3 M y 0.7 M.

Cuando se adicionó 0.3 M de NaCl, la menor concentración, el comportamiento del índice de cremado se mantuvo en los primeros minutos un poco más estable, ya que no se separó las fases con la misma rapidez que a una concentración de 0.7 M.

Tabla 7

Fuerza iónica (0,01 M HCl + 0,3 M NaCl)

Tiempo (h)	CI 1	CI 2	CI prom
0,02	0	0	0,0
0,03	0	0	0,0
0,08	30	3	16,5
0,17	59	57	58,0
0,33	61	59	60,0
0,5	61	60	60,5
0,67	61	60	60,5
0,83	62	60	61,0
1	62	60	61,0
6	62	60	61,0
11	62	60	61,0
17	62	61	61,5
24	62	61	61,5

Elaborado por: Luis Soro G

Tabla 8**Fuerza iónica (0,01 M HCl + 0,7 M NaCl)**

Tiempo (h)	CI 1	CI 2	CI prom
0,02	0	0	0,0
0,03	57	53	55,0
0,08	58	60	59,0
0,17	60	60	60,0
0,33	60	60	60,0
0,5	65	61	63,0
0,67	65	63	64,0
0,83	70	70	70,0
1	70	70	70,0
6	71	70	70,5
11	71	70	70,5
17	71	70	70,5
24	71	70	70,5

Elaborado por: Luis Soro G

Cuando hay 0.3 M de concentración, una parte del cloruro se une al quitosano (cargas positivo – negativo) y existe una mayor repulsión entre las gotas en comparación cuando existe una concentración mayor (0.7 M). Por lo tanto, el índice de cremado es menor y por ende la estabilidad es mayor.