UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – RESIDUOS SÓLIDOS

"REAPROVECHAMIENTO DE CRUSTÁCEOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIO-MATERIALES PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA Y DE PROCESO"

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ING. QUÍMICA BEATRIZ TLELO BÁRCENA

TUTOR PRINCIPAL

M. en C. ROLANDO SALVADOR GARCÍA GÓMEZ

COMITÉ TUTORAL

DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

COMITÉ AMPLIADO
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
M. EN C. CONSTANTINO GUTIÉRREZ PALACIOS

Septiembre, 2021

Ciudad de México

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Secretario	Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa
Vocal 1	M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios
Vocal 2	Dra. Georgina Fernández Villagómez
Vocal 3	M. en C. Rolando Salvador García Gómez

COMITÉ TUTORAL

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios

Dra. Georgina Fernández Villagómez

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA INVESTIGACIÓN

Laboratorio 301, Conjunto E de la Facultad de Química, UNAM; con apoyo económico de la beca de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Conacyt)

TUTOR PRINCIPAL

M. en C. Rolando Salvador García Gómez _____

COMITÉ TUTORAL

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa _____

SUSTENTANTE

Lic. en Ingeniería Química Beatriz Tlelo Bárcena _____

Declaración

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o con referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales"

Beatriz Tlelo Bárcena

RECONOCIMIENTOS

A la Secretaría Académica de Investigación y Posgrado, SAIP, de la Facultad de Química de la UNAM, por el apoyo para reactivos y materiales a través de los profesores Carmen Durán y Enrique Bazúa, claves 5000-9065 y 5000-9067.

A la Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por sus atinadas sugerencias, observaciones y recomendaciones durante el desarrollo experimental y escrito de este trabajo y por su bella amistad

Al M. en C. Rolando Salvador García Gómez, por la asesoría brindada para el desarrollo de este trabajo experimental y su incondicional ayuda, apoyo y amistad

Al Cand. Doc. Samuel Mendoza Pérez por las recomendaciones realizadas durante el trabajo experimental

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de posgrado otorgada durante cuatro semestres

Al GRUPO CAMARONERO BAJSA, S.A. DE C.V., Bodega D-19, por la donación de los residuos de camarón

Al jurado por sus valiosos comentarios que enriquecieron esta tesis

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá María Luisa por su enorme cariño y apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida

A mi papá Gabriel por haber sido mi más grande inspiración y el más valioso recuerdo

A mis hermanos Carlos y Orlando por su ayuda y consejos en mis proyectos de vida

Al Dr. Pedro Fernando Aguilar por su asesoría y consejos

A mis maestros y compañeros del Laboratorio 301-E de la Facultad de Química de la UNAM

		Pág.
Declaratoria		2
Reconocimientos		3
Agradecimientos		5
Resumen		17
Abstract		18
CAPÍTULO 1.	**PROBLEMÁTICA**	19
1.1.	Introducción	19
1.2.	Objetivos	22
1.2.1.	Objetivo general	22
1.2.2.	Objetivos específicos	22
1.2.3.	Alcances de la investigación	23
CAPÍTULO 2.	**MARCO TEÓRICO**	24
2.1.	La pesca de camarón en México	24
2.2.	Características generales del camarón	25
2.2.1.	Composición química del cefalotórax y del exoesqueleto de camarón	26
2.3.	Pigmentos carotenoides (astaxantina)	27
2.4.	Sales minerales	28
2.5.	Proteínas	28
2.6.	Quitina y quitosana	29
2.7.	Determinación de la quitina y quitosana	32
2.7.1.	Determinación del grado de acetilación	32
2.7.2.	Determinación de la masa molecular	33
2.8.	Solubilidad de quitina y quitosana	34
2.9.	Impactos ambientales	35
2.10.	Principios de la ingeniería verde	36
2.11	Operaciones unitarias	38
2.11.1.	Operación unitaria de “Secado”	38
2.11.2.	Operación unitaria de “Molienda”	39

Pág.

2.11.3. Operación unitaria de “Filtrado” 39
2.11.4. Operación unitaria de “Separación líquido-líquido” 40
2.11.5 Operación unitaria de “Mezclado” 42
2.12. Softwares Aspen Plus y Aspen HYSYS 42

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA 44
3.1. Operaciones unitarias iniciales 44
3.1.1. Lavado 44
3.1.2. Obtención de cefalotórax y exoesqueletos parcialmente desproteinizados (CPD) 42
3.1.3. Molienda y tamizado del CPD 46
3.1.4. Caracterización química del CPD 46
3.2. Extracción, cuantificación e identificación de las carotenoproteínas 46
3.2.1. Análisis estadístico 47
3.3. Extracción, caracterización y cuantificación de quitina-quitosana 48
3.3.1. Procedimiento de purificación 48
3.3.2. Grado de desacetilación 48
3.3.3. Pruebas de solubilidad 49
3.4. Dimensionamiento del mejor proceso 49
3.5. Simulación del proceso a escala industrial empleando el programa Aspen Plus® 50

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 51
4.1. Caracterización de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón frescos y cefalotórax parcialmente desproteinizados 51
4.2. Cuantificación de carotenoproteínas (astaxantina) con aceite de pescado 52

		Pág.
4.3.	Identificación de pigmentos carotenoides	54
4.4.	Análisis estadístico	55
4.5.	Extracción de quitina y quitosana	56
4.5.1	Cálculo del grado de desacetilación	56
4.5.2	Solubilidad de las muestras de quitina	58
4.6	Operaciones unitarias para la planta industrial a diseñar	61
4.7	Balances de materia de las operaciones unitarias del proceso a nivel industrial	63
4.8	Análisis de costos en Aspen Plus® para la obtención de carotenoproteínas (ricas en astaxantina)	64
4.9	Requerimiento de agua en el proceso	67
CAPÍTULO 5.	**CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES**	69
5.1	Conclusiones	69
5.2	Recomendaciones	70
ANEXOS		72
Anexo A.	Análisis químicos realizados	72
Anexo B.	Grado de desacetilación y primera derivada	75
Anexo C.	Balances de materia	81
Anexo D.	Cálculo del dimensionamiento de los equipos	91
Anexo E.	Disposición controlada de los residuos de esta investigación	107
BIBLIOGRAFÍA		109

LISTADO DE TABLAS

		Pág.
Tabla 2.1.	Clasificación taxonómica de los camarones blancos (CONAPESCA, 2009)	25
Tabla 2.2.	Composición química del camarón *L. vannamei* (g/100 g) (Puga-López *et al*., 2013)	26
Tabla 2.3.	Composición de aminoácidos de proteínas provenientes de desechos de camarón (Gernat, 2001)	30
Tabla 2.4.	Usos prácticos de quitina, quitosana y sus derivados (Mattheus, 1997)	32
Tabla 2.5.	Parámetros de Mark-Houwink para la determinación de la masa molecular de la quitina y la quitosana (Rinaudo, 2006)	31
Tabla 4.1.	Comparación de la composición del cefalotórax de camarón fresco y cefalotórax parcialmente desproteinizado en % masa con datos bibliográficos y resultados experimentales	52
Tabla 4.2.	Datos de concentración de pigmentos carotenoides (astaxantinas) para diferentes relaciones de agua de molienda-lavado:aceite de pescado	53
Tabla 4.3.	Valores Rf teóricos reportados para pigmentos de camarón (Lorenz-Tood, 1998)	54
Tabla 4.4.	Valores Rf obtenidos de las muestras experimentales	55
Tabla 4.5.	Análisis ANDEVA para concentración por relación (aceite de pescado:agua de molienda-lavado)	55
Tabla 4.6.	Pruebas de rangos múltiples para concentración por relación (aceite de pescado:agua de molienda-lavado)	56
Tabla 4.7.	Valores de los puntos de inflexión mayor y menor, V_2 y V_1 y su respectivo %DD para cada relación harina: disolvente MAC-1:4:1	58
Tabla 4.8.a.	Pruebas de solubilidad, relación 1:2 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)	59
Tabla 4.8.b.	Pruebas de solubilidad, relación 1:5 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)	59
Tabla 4.8.c.	Pruebas de solubilidad, relación 1:7 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)	60
Tabla 4.8.d.	Pruebas de solubilidad, relación 1:10 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)	60
Tabla 4.8.e.	Pruebas de solubilidad, relación 1:20 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)	60
Tabla 4.9.	Composiciones en fracción masa (X_i) de cada corriente ingresada al software Aspen Plus® para la obtención de quitina y pigmentos carotenoides (astaxantina) con aceite de pescado	63
Tabla 4.10.	Resultados del costo de capital total para cada equipo en Aspen Plus®, involucrados en el proceso	65

Pág.

Tabla 4.11.	Costo de los equipos calculados por Aspen Plus®	65
Tabla 4.12.	Flujos de aceite de pescado requerido y aceite de pescado obtenido con contenido de caroteno-proteínas	65
Tabla 4.13.	Cálculo del costo de venta anual de aceite de pescado con caroteno-proteínas	66
Tabla 4.14.	Resultados del proceso de simulación en Aspen HYSYS V10 en el requerimiento de agua	68
Tabla D.1.	Relaciones geométricas para el sistema de agitación de turbina con palas	106

LISTADO DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1.	(a) Esponja de quitina a partir de cefalotórax y exoesqueletos de camarón (Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014) (b) Recubrimiento de fresas con quitosana (Ortega-Granados, 2010)	20
Figura 1.2.	Arriba: Microencapsulados para dietas de nauplios, primera larva característica de los crustáceos (Luna-Rodríguez et al., 2008) complementadas con pigmentos de cefalotórax y exoesqueletos de camarón disueltos en aceite comestible aumentando la esperanza de vida de los nauplios. Abajo: Robalos pigmentados a través de su dieta que contenía los pigmentos (García-Gómez et al., 2018)	21
Figura 2.1.	Morfología externa de los camarones *peneidos* (CONAPESCA, 2009)	26
Figura 2.2.	Estructura química de la astaxantina y los isómeros, encontrados en los residuos de camarón (Foss et al., 1984)	27
Figura 2.3.	(a) Estructura de la quitina y (b) estructura de la quitosana (Skjak-Braek et al., 1989)	31
Figura 2.4.	Separador por gravedad atmosférico continuo para líquidos inmiscibles (Geankoplis, 1998)	42
Figura 3.1.	Agua resultante de la molienda y lavado de los residuos de camarón conteniendo proteínas, pigmentos carotenoides (astaxantina) y ceniza	47
Figura 4.1.	(a) Aceite de pescado sin pigmentos carotenoides (astaxantina); (b) Extracción de pigmentos carotenoides (astaxantina) del agua de molienda-lavado con aceite de pescado	53
Figura 4.2.	Cromatoplaca para la identificación de pigmentos carotenoides, cuya fase móvil es hexano: acetona (3:1). A) Muestra control de astaxantina, B) Muestra experimental con aceite de pescado, C) Muestra experimental con la mezcla 50:50 de alcohol isopropílico-hexano	54
Figura 4.3.	Quitina-quitosana extraída con el disolvente MAC-1:4:1, (a) relación 1:2, (b) relación 1:5, (c) relación 1:7, (d) relación 1:10 y (e) relación 1:20 m/v	56
Figura 4.4.a.	Simulación del proceso en el software Aspen Plus®	62
Figura 4.4.b.	Continuación del proceso para la obtención de quitina-quitosana seca	63
Figura 4.5.	Diagrama de simulación en Aspen HYSYS® para el requerimiento de agua de las líneas 3 y 12. Donde: Es = Energía de succión, Ed =Energía de descarga y Q bombeo = calor requerido para el bombeo	67
Figura C.1.	Operación unitaria de lavado de los residuos de camarón en	82

	cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	
Figura C.2.	Operación unitaria de molienda de los residuos de camarón en cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	84
Figura C.3.	Operación unitaria de tamizado de la pasta formada de la molienda en cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	87
Figura C.4.	Operación unitaria de secado de la pasta húmeda formada de la molienda en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	88
Figura C.5.	Operación unitaria de molienda de la pasta seca en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	89
Figura C.6.	Operación unitaria de separación líquido-líquido con aceite de pescado del agua de lavado-molienda en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	89
Figura C.7.	Operación unitaria de mezclado para la obtención de quitina-quitosana en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h	90
Figura D.1.	Dimensiones del silo de almacenamiento de residuos de camarón	92
Figura D.2.	Diseño de la geometría de bandas planas del molino M-100	95
Figura D.3.	Diseño de la geometría de bandas planas del molino M-200	101
Figura D.4.	Dimensionamiento del decantador DC-200	104
Figura D.5.	Dimensiones del tanque de agitación R-100	106
Figura E.1.	Esquema experimental y los residuos generados en cada etapa	107

NOMENCLATURA Y SIMBOLOGÍA

η	Viscosidad intrínseca, ecuación 2.1 (Majeti y Ravi, 2000)
ρ_A	Densidad del fluido inmiscible pesado A (ecuaciones 2.2 y 2.3)
ρ_B	Densidad del fluido inmiscible ligero B (ecuaciones 2.2 y 2.3)
%DD	Porcentajes de desacetilación
16.1	Factor relacionado con la masa equivalente de la quitosana, ecuación 2.2
$2.03 =$	Coeficiente resultante de la masa molecular de la unidad del monómero de quitina de la ecuación 3.1
$0.0042 =$	Coeficiente resultante de la diferencia entre la masa molecular de las unidades del monómero de quitina y quitosana de la ecuación 3.1
Ambiente	adj. Que rodea algo o a alguien como elemento de su entorno (https://dle.rae.es/ambiente?m=form: RAE, 2014)
A	Parámetro que depende de la naturaleza del disolvente y del polímero, ecuación 1 (Majeti y Ravi, 2000)
Astaxantina	Pigmento carotenoide responsable de la coloración rojiza de la carne (Foos et al., 1984)
CEM	Cromatografía de exclusión molecular o *SEC* (*Size exclusión chromatography*, por sus siglas en inglés)
CPD	Cefalotórax y exoesqueletos parcialmente desproteinizados siguiendo la Metodología 2 (Flores-Ortega et al., 2004; Flores-Ortega, 2008)
CPG	Cromatografía por permeación en gel o GPC (*Gel Permeation Chromatography*, por sus siglas en inglés)
Carotenoproteínas	Los carotenoides son el grupo más común de los pigmentos encontrados en naturaleza. Se han encontrado alrededor de 600 clases diferentes de carotenoides en animales, plantas, y microorganismos. Los animales son incapaces de producir sus propios carotenoides así que obtienen estos pigmentos de las plantas. Las carotenoproteínas son especialmente comunes entre los animales marinos. Estos complejos son responsables de varios colores (rojo, púrpura, azul, verde, etc.) que usan estos invertebrados marinos para aparearse en rituales y en camuflaje. Hay dos tipos principales de carotenoproteínas: Tipo A y Tipo B. El tipo A tiene carotenoides (cromógeno) los cuales están estequiómetricamente asociados con una proteína sencilla (glicoproteína). El segundo tipo, Tipo B, tiene carotenoides que están asociados con una lipoproteína y por lo regular es menos estable. Mientras el tipo A es generalmente encontrado en la superficie (conchas y pieles) de invertebrados marinos, el tipo B se encuentra en huevos, ovarios, y sangre. Los colores y la absorción característica de estos complejos de carotenoproteínas se basan en la unión química del cromógeno y de las subunidades proteicas. Por ejemplo, la carotenoproteina azul tiene aproximadamente de 100 a 200 moléculas de carotenoides por cada

	complejo. Además, las funciones de este complejo de pigmento-proteína están en función de su estructura química y si esta cambia su función también lo hace. Las carotenoproteínas que se encuentran dentro de la estructura fotosintética son más comunes, pero más complicadas así como los complejos de pigmento-proteína que están fuera del sistema fotosintético son menos comunes, pero tienen una estructura más sencilla. Por ejemplo, hay sólo dos de estas proteínas de astaxantina azul en la medusa, *Velella velella*, que contiene solamente 100 carotenoides por complejo aproximadamente. Un carotenoide común en los animales es la astaxantina, la cual emite un pigmento azul-morado y verde. El color de la astaxantina se forma al crear complejos con proteínas en determinado orden. Cuando los complejos interaccionan disminuye el máximo de absorbencia, cambiando el color de los diferentes pigmentos. En las langostas, por ejemplo, están presentes varios tipos de complejos de astaxantina-proteína. El primero es la crustacianina[1] (max. 632 nm), un pigmento azul encontrado en el caparazón de langostas.[2] El segundo es la crustocrina (max 409 nm), un pigmento amarillo que se encuentra en la capa exterior del caparazón. Finalmente, la lipoglicoproteína y ovoverdina forman un pigmento verde brillante que está presente normalmente en las capas exteriores del caparazón y en los huevos de langosta (https://es.wikipedia.org/wiki/Pigmentos_en_seres_vivos)
EDTA	Siglas en inglés para el ácido etilendiaminotetraacético
Ed	Energía en la tubería de descarga
ENRTL-RK	Modelo no aleatorio para dos líquidos con electrolitos acoplado con Redlich-Kwong (*Electrolite Non-Random-Model of Two Liquids*, por sus siglas en inglés)
Es	Energía en la tubería de succión
F	Molaridad de la solución de NaOH, ecuación 2
g	Gravedad (ecuaciones 2.2 y 2.3)
GPC	*Gel permeation chromatography*, por sus siglas en inglés
h_{A1}	Profundidad de la capa del líquido pesado A: Elevación 1 (ecuaciones 2.2 y 2.3)
h_{A2}	Profundidad de la capa del líquido pesado A: Elevación 2 (ecuaciones 2.2 y 2.3)
h_B	Profundidad de la capa del líquido ligero B (ecuaciones 2.2 y 2.3)
h_T	Profundidad total del separador líquido-líquido por gravedad es: $h_T = h_{A1} + h_B$ (ecuaciones 2.2 y 2.3)

[1] The molecular basis of the coloration mechanism in lobster shell: -Crustacyanin at 3.2-Å resolution. 2002. Michele Cianci, Pierre J. Rizkallah, Andrzej Olczak, James Raftery, Naomi E. Chayen, Peter F. Zagalsky, John R. Helliwell. *Proceedings of the National Academy of Sciences (U.S.). PNAS*. 99(15):9795–9800. www.pnas.orgcgidoi10.1073pnas.152088999

[2] Gamiz-Hernandez, A.P., Angelova, I.N., Send, R., Sundholm, D., and Kaila, V.R. 2015. Protein-induced color shift of carotenoids in β-Crustacyanin. *Angewandte Chemie International Edition*. 54(39):11564–11566. doi:10.1002/anie.201501609. PMID 26220698

Interfase	Del alemán *Interphase*, de *inter* –inter- y *Phase* fase. f. Física y química. Superficie de separación entre dos fases (https://dle.rae.es/interfase?m=form)
Interfaz	Del inglés *interface*, superficie de contacto. **1.** f. Conexión o frontera común entre dos aparatos o sistemas independientes. **2.** f. Informática. Conexión, física o lógica, entre una computadora y el usuario, un dispositivo periférico o un enlace de comunicaciones (https://dle.rae.es/interfaz?m=form)
K	Parámetro que depende de la naturaleza del disolvente y del polímero, ecuación 1 (Majeti y Ravi, 2000)
MAC-1:4:1©	Disolvente hecho con **m**etanol, **a**gua y **c**loruro de calcio en una relación molar 1:4:1 (Flores Ortega et al., 2004)
Medio	m. Conjunto de circunstancias exteriores a un ser vivo) (https://dle.rae.es/medio?m=form: RAE, 2014)
M_m	Masa molecular, ecuación 1 (Majeti y Ravi, 2000)
$m =$	Masa de la muestra de la ecuación 3.1
m/v	Relación msa/volumen
P_h	Presión hidrostática calculada con $P_h = \rho g h$
Quitina	*f. Bioquím.* Hidrato de carbono nitrogenado, de color blanco, insoluble en el agua y en los líquidos orgánicos. Se encuentra en el dermatoesqueleto de los artrópodos, al cual da su dureza especial, en la piel de los nematelmintos y en las membranas celulares de muchos hongos y bacterias, (RAE, 2014)
Quitosana	Polímero obtenido de la desacetilación parcial de la quitina (Rinaudo, 2006). Siendo una goma existe un acuerdo de dar el sufijo -ana a las gomas considerando su monómero o la sustancia de la que se derivan (dextrosa, dextrana o glucosa, glucana). En este caso se debiera haber denominada quitana pero por razones ignotas se le dio el nombre de quitosana aunque hay autores que desconocen este acuerdo como el del sufijo -osa, por ejemplo (glucosa, sacarosa, lactosa, etc. Ellos(as) usan quitosano o quitosan o incluso quitosán. En esta investigación se usará la palabra quitosana
ROI	Retorno de la inversión (*Return on Investment*, por sus siglas en inglés)
rpm	Revoluciones por minuto
SADER	Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, México
SEC	*Size exclusion chromatography*, por sus siglas en inglés
software	Voz inglesa. 1. m. Informática. Conjunto de programas, instrucciones y reglas informáticas para ejecutar ciertas tareas en una computadora (https://dle.rae.es/software?m=form)
SRK	Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, por sus siglas en inglés de los apellidos de los autores
Tamizado	Esta técnica es adecuada para el análisis de partículas que se encuentren el rango de 125 mm a 20 µm (https://www.criba.edu.ar/cinetica/solidos/Capitulo3.pdf)
$V_1, V_2 =$	Volúmenes de 0.1 M de la solución de NaOH correspondientes a los

	puntos de inflexión calculados con la primera derivada de la ecuación 3.1
W	Masa en gramos de la muestra, ecuación 2
X	Punto de inflexión menor, ecuación 2, expresado como volumen
Y	Punto de inflexión mayor, ecuación 2, expresado como volumen

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009), así como los símbolos % y ºC junto al guarismo o letra

RESUMEN

En México, la captura y comercialización de crustáceos son una práctica que conlleva a la producción de grandes cantidades de residuos sólidos que, al ser depositados en cuerpos de agua y/o en vertederos municipales, generan graves problemas de contaminación. Entre los subproductos de mayor valor comercial del cefalotórax y exoesqueleto de camarón, están la quitina y los pigmentos carotenoides unidos a las proteínas. Por ello, el objetivo principal de esta investigación se encaminó en el aprovechamiento de estos subproductos. El primero fue la quitina. Durante su proceso de obtención, se tiene una corriente acuosa obtenida durante el lavado y la molienda del material sólido donde quedan las caroteno-proteínas, como las astaxantinas. El proceso propuesto para reaprovechar estas carotenoproteínas empleó la extracción con aceite comestible de pescado y, entre los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se tiene que la mayor producción de pigmentos carotenoides (astaxantina) con aceite de pescado fue de $18.4^{\pm 0.1}$ μg/mL en una relación 2:1 (agua de molienda-lavado:aceite de pescado), cuya aplicación en un futuro será la incorporación en dietas para peneidos en su fase larvaria aumentando su tasa de sobrevivencia o para consumo humano directo. Con base en una evaluación teórica, donde se procesarían 500 kg h^{-1} de subproductos durante 365 d por año se obtuvo una producción anual de 380,000 kg de quitina, útil para la elaboración de bioesponjas para la producción de recipientes biodegradables u otros muchos usos. Finalmente, al dimensionar el proceso a escala industrial empleando el software Aspen Plus®, se obtuvo una inversión considerando los equipos empleados de $10,895,540.00 USD (dólares estadounidenses). Considerando los ingresos por la venta anual del aceite de pescado pigmentado con las caroteno-proteínas de $3,734,531.60 USD/año, la inversión de capital se podría recuperar en 2.9 años, por lo que el proceso es económicamente viable.

Palabras clave: Crustáceos, residuos, subproductos, quitina, caroteno-proteínas, biomateriales, industria química y de proceso

ABSTRACT

In Mexico, the capture and commercialization of crustaceans is a practice that leads to the production of large amounts of solid by-products that, when deposited in bodies of water and / or in municipal landfills, generate serious pollution problems. Among the by-products of greater commercial value, the shrimp cephalothorax and exoskeletons may be used to obtain chitin and carotenoid pigments bound to proteins. Therefore, the main objective of this research was aimed at the use of these by-products to produce chitin. During its production process, the resulting water obtained during washing and grinding, it is possible to obtain water soluble caroteno-proteins, mainly astaxanthins. The proposed process used the extraction operation emplying edible fish oil. Among the results obtained at laboratory scale, the highest production of carotenoid pigments (measured as astaxanthin) with fish oil was 18.4 ± 0.1 $\mu g\ mL^{-1}$ in a 2:1 ratio (for water-containg-carotenoproteins:fish oil). Its feasible application in the future will be the incorporation in diets for penaeids in their larval phase increasing their survival rate or for direct human consumption. Based on a theoretical processing of 500 kg h^{-1} of shrimp exoskeletons and cephalothorax during 365 days per year, an annual production of 380,000 kg of chitin might be obtained, useful for the elaboration of bio-sponges for the production of biodegradable containers or many other uses. Finally, by scaling-up the process to an industrial scale using Aspen Plus® software, an investment of $10,895,540.00 USD (U.S. dollars) was obtained based on the required equipment. Considering the annual sale revenues of fish oil with carotene-protein content ($3,734,531.60 USD/year), this capital investment might be recovered in 2.9 years, making the process economically viable.

Keywords: Crustacean, residues, byproducts, chitin, caroteno-proteins, biomaterials, process and chemical industry

CAPÍTULO 1

PROBLEMÁTICA

1.1. Introducción

México tiene una gran extensión de litorales, razón por la cual su potencial pesquero es de gran demanda, siendo la producción pesquera nacional dirigida mayoritariamente hacia la captura del camarón, uno de los crustáceos de mayor interés comercial del mundo. Según la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (SADER), México ocupa el séptimo lugar como productor mundial de camarón, con una producción anual promedio de 220,000 toneladas, siendo los estados de Sinaloa, Sonora y Nayarit los que presentan la mayor producción en el país (CONAPESCA, 2018). La captura de este crustáceo conlleva la problemática de la generación de altos contenidos de residuos, ya que prácticamente, entre el 45-60% de su masa total forma parte del cefalotórax y exoesqueleto, la cual comprende la cabeza, las cáscaras, patas y telson o cola (CIAD, 2020). Para el 2018, estos residuos representaron entre 104,000 y 138,000 toneladas (CIAD, 2020). Al realizarse el descabezado y pelado manualmente, estos subproductos son depositados en altamar, en vertederos municipales y/o en cuerpos de agua, causando un aumento del contenido de materia orgánica y ocasionando un foco de infección debido a su fácil descomposición (Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014). El agua que tiene contacto con estos subproductos convertidos en desechos, puede incubar bacterias de la familia *Enterobacteriaceae* como son *Salmonella typhi*, *Escherichia coli*, etc. En caso de ser depositados sobre el suelo, los lixiviados de estos residuos aumentan las posibilidades de que se produzcan vectores de enfermedades; además de aumentar los riesgos de criar fauna nociva como cucarachas y hormigas, entre otras (Hayes, 1993). Por ello, es de suma importancia disponer de los subproductos de los crustáceos de manera adecuada, ya que pueden ser focos de infección en el ambiente.

Actualmente, la industria camaronera obtiene poco beneficio de los subproductos de crustáceos, comercializándolos en forma de harina de camarón, cuyo valor económico es bajo. Se ha considerado que estos residuos poseen compuestos que ofrecen beneficios

nutricionales y económicos. Por ello, al separar la cabeza (cefalotórax), las patas y cola y el resto de cuerpo que no es comestible (exoesqueleto) es posible aprovecharlos con el objetivo de obtener compuestos útiles para la industria química y de proceso. Estos compuestos son 1) quitina, 2) proteínas y 3) pigmentos carotenoides (astaxantina), estos dos últimos casi siempre juntos, como caroteno-proteínas.

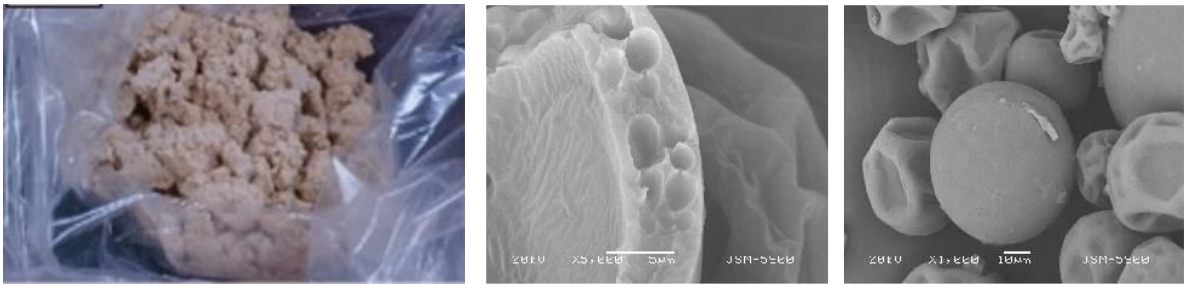
Entre los usos que se les puede dar a estos compuestos se tiene que la quitina resulta adecuada para la obtención de su derivado desacetilado (la quitosana), la cual es empleada en la elaboración de cosméticos, en la formación de biopelículas útiles para recubrimientos de alimentos como son frutas y hortalizas y de esta manera, aumentar su vida útil de anaquel, para materiales quirúrgicos y para muchos otros usos. También es posible la obtención de biomateriales flexibles que permitan emplearse como substitutos del poliestireno expandido conocido como unicel como se aprecia en la Figura 1.1 (Escobar et al., 2013; Khor, 2001; Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014).

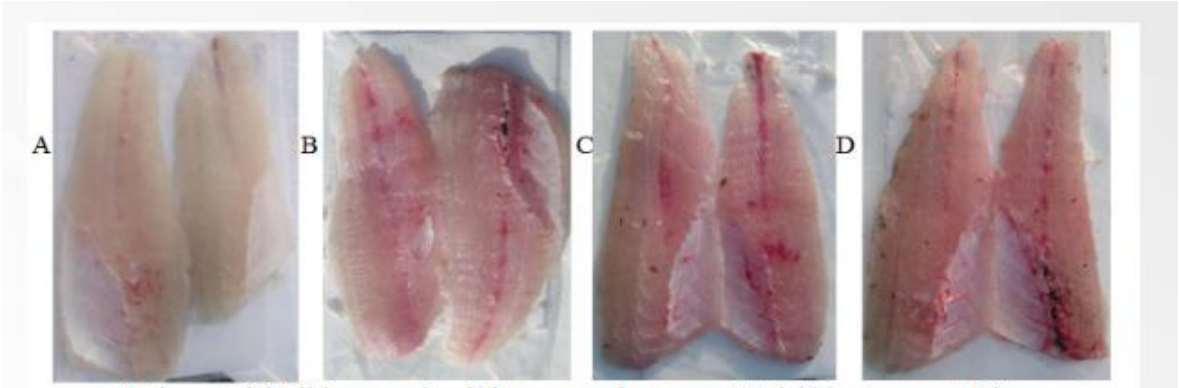
(a) (b)

Figura 1.1. (a) Esponja de quitina a partir de cefalotórax y exoesqueletos de camarón (Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014) (b) Recubrimiento de fresas con quitosana (Ortega-Granados, 2010)

Otro de los componentes de importancia son las proteínas unidas a los pigmentos carotenoides formando complejos denominados carotenoproteínas, siendo el principal pigmento unido a ellas la crustacianina, la cual es utilizada para alimentar camarones en sus fases larvarias mejorando su supervivencia y reduciendo su tasa de mortandad (Luna-

Rodríguez et al., 2008) (Figura 1.2). Por otro lado, los pigmentos adicionados en las dietas acuícolas imparten una coloración más atractiva en especies acuícolas como son las truchas arcoíris o salmonada, maximizando de esta manera su valor comercial (García-Gómez et al., 2018; Gutiérrez-Cabello et al., 2009; Luna-Rodríguez et al., 2008; Wade et al., 2013)





Imágenes del tejido muscular de los peces a la semana 14 del bioensayo. A. Dieta control. B. 75 ppm del pigmento extraído. C. 100 ppm del pigmento extraído. D. 75 ppm del pigmento comercial

Figura 1.2. Arriba: Microencapsulados para dietas de nauplios, primera larva característica de los crustáceos (Luna-Rodríguez et al., 2008) complementadas con pigmentos de cefalotórax y exoesqueletos de camarón disueltos en aceite comestible aumentando la esperanza de vida de los nauplios. Abajo: Robalos pigmentados a través de su dieta que contenía los pigmentos (García-Gómez et al., 2018)

Los pigmentos carotenoides (astaxantina), actúan como antioxidantes naturales, en la formación de provitamina A, jugando un papel preventivo frente a enfermedades cardiovasculares, como son la aparición de cataratas, la degeneración macular por la edad y, finalmente, debido a su poder antioxidante, se ha visto que sea posible su ayuda en la prevención del cáncer (Carranco-Jáuregui et al., 2011).

Dado el contexto anterior, en esta investigación se realizó un estudio sobre los subproductos de camarón (cefalotórax y exoesqueletos) para que, por medio de un proceso continuo, se obtuvieran los principales componentes de importancia industrial: quitina y caroteno-proteínas, incluyendo los pigmentos carotenoides (astaxantinas). Posteriormente, una vez montado y establecido el proceso de recuperación de cada uno de estos dos componentes a nivel de laboratorio, fuera planteado un proceso con el objetivo de ingresar lotes de residuos de camarón y obtener un mayor volumen de producción en un escalamiento a nivel industrial, estableciendo durante todo el procedimiento los costos de operación y de servicios. Así mismo, la selección de las mejores operaciones unitarias fue dependiente de la aplicación de los preceptos de la ingeniería verde para minimizar los impactos ambientales.

El aprovechamiento de estos residuos constituirá una oportunidad de desarrollo industrial para México y, a la vez, una solución al problema ambiental que actualmente generan, aplicando una economía circular y haciendo uso de metodologías amigables con el ambiente.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Reaprovechar los principales componentes de interés económico (quitina y caroteno-proteínas -incluyendo los pigmentos carotenoides-) de los crustáceos para la obtención de biomateriales para la industria química y de proceso tomando como ejemplo los exoesqueletos y cefalotórax de camarón.

1.2.2. Objetivos específicos

- Obtener a nivel de laboratorio los principales componentes requeridos por el sector industrial: quitina-quitosana y caroteno-proteínas incluyendo los pigmentos carotenoides (astaxantina) de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón (*Litopenaeus vannamei*)

- Unificar el proceso de obtención de los componentes de importancia comercial mediante una metodología integral, partiendo de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón

- Diseñar la propuesta de una planta industrial para la extracción química de estos dos componentes de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón considerando los balances de materia y el equipo necesario

- Evaluar los costos de operación y servicios mediante paqueterías computarizadas convencionales para todo el proceso conociendo su factibilidad económica a nivel conceptual

1.2.3. Alcances de la investigación

- Evaluación de la biomasa de los cefalotórax y exoesqueletos del camarón (*Litopenaeus vannamei)* separando los componentes principales de interés económico (quitina y caroteno-proteínas con pigmentos carotenoides, como la astaxantina mediante operaciones a escala de laboratorio siguiendo los preceptos de la ingeniería verde
- Unificación del proceso de obtención de subproductos de importancia comercial mediante una metodología integral
- Establecimiento de las condiciones del proceso para que mediante los softwares Aspen HYSYS y Aspen Plus se optimice el diseño de una planta industrial
- Evaluación de los costos de operación y de servicios empleando herramientas de ingeniería conceptual.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. La pesca del camarón en México

De acuerdo con la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (SADER), la temporada de captura nacional de camarón 2019 – 2020 que concluyó en el mes de marzo, registró un volumen de producción de 47 mil 664 toneladas. Las cinco entidades con mayor producción de pesca de camarón fueron Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Nayarit y Baja California Sur, que concentran el 92.9% de la producción total del país, siendo Sinaloa el estado que produjo 19 mil 551 toneladas; Sonora, 12 mil 579 y Nayarit 2 mil 844 toneladas (CONAPESCA, 2020).

La actividad pesquera es realizada principalmente sobre la plataforma continental, desde 3 hasta 200 metros de profundidad, correspondiendo esta franja de profundidad al camarón de alta mar, pero también la pesca es llevada a cabo en aguas protegidas como bahías, esteros y lagunas en el litoral del Océano Pacífico, en el Golfo de México y en el Mar Caribe (Cifuentes-Lemus et al., 2000).

En la zona del Océano Pacífico, la mayor captura de camarón, la realizan los estados de Sonora y Sinaloa, ya que cuentan con una corta plataforma continental de fondo arenofangoso donde se pueden arrastrar las redes sin peligro; el resto del litoral presenta gran cantidad de áreas rocosas en las que no es difícil la maniobra de pesca (Cifuentes-Lemus et al., 2000).

En el Golfo de México, la principal área camaronera es la Sonda de Campeche, que cuenta con una plataforma continental de poca profundidad y el fondo es arenofangoso, ideal para la pesca del camarón. El camarón de aguas protegidas tiene mayor importancia en las lagunas y esteros del sur de Sonora, Sinaloa, Nayarit, Oaxaca y Chiapas en la costa occidental y, en las de Tamaulipas, Veracruz y Campeche en las costas del Golfo de México (Cifuentes-Lemus et al., 2000).

En las costas del Océano Pacífico, los camarones de alta mar son: el camarón café (*Penaeus californiensis*), el camarón azul (*Litopenaeus stylirostris*), el camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*), y el camarón rojo (*Penaeus brevisrostris*), encontrándose en las aguas protegidas del litoral del Pacífico, los camarones: azul, blanco y café (Cifuentes-Lemus et al., 2000).

En el Golfo de México, los camarones de alta mar son: el camarón café (*Penaeus aztecus*), el camarón rosado (*Penaeus duorarum*) y el camarón blanco (*Penaeus setiferus*). Estas especies también se capturan principalmente en las lagunas del Golfo como la Laguna Madre en Tamaulipas, en la de Tamiahua de Alvarado en Veracruz y en la Laguna de Términos en Campeche (Cifuentes-Lemus et al., 2000).

2.2. Características generales del camarón

En la Tabla 2.1 se muestra la clasificación taxonómica de los camarones, siendo el género *Penaeidae* el de mayor valor comercial y dentro de este grupo se encuentra el camarón *Litopenaeus vannamei* (camarón blanco) del Océano Pacífico. Esta especie se distribuye a partir de Sonora en el Golfo de California en México, hasta las costas del Perú. Los camarones son considerados un alimento de gran importancia y de gran agrado en el ámbito mundial, tanto por su valor nutrimental como por el económico (CONAPESCA, 2009).

Tabla 2.1. Clasificación taxonómica de los camarones blancos (CONAPESCA, 2009)

Nivel taxonómico	Nombre del grupo
Reino	Animalia
Phyllum	Arthropoda
Subphyllum	Crustacea
Clase	Malacostraca
Orden	Decapoda
Familia	*Penaeidae*
Género	*Litopenaeus*
Especie	*Litopenaeus vannamei*

El cuerpo de los camarones para su estudio se divide en tres partes: Cefalotórax, abdomen y telson como se muestra en la Figura 2.1. Los apéndices del cefalotórax son las anténulas, antenas, mandíbulas, maxilas, maxilípedos y periópodos; el abdomen está formado por seis

segmentos y seis pares de apéndices llamados pleópodos cuya función es natatoria. En el telson se encuentran los urópodos, que sirven también para su movimiento. El exoesqueleto que está en la región del cefalotórax presenta diferentes partes como espinas, suturas y surcos, cuya forma, tamaño y distribución es característica para cada especie (CONAPESCA, 2009). La mayoría de los órganos de los camarones, se encuentran en la región del cefalotórax como se aprecia en la Figura 2.1.

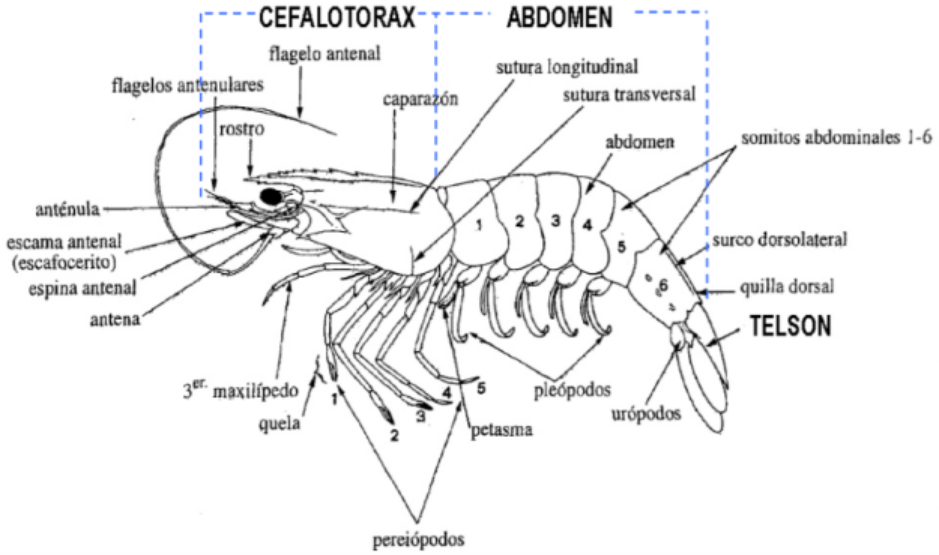


Figura 2.1. Morfología externa de los camarones peneidos (CONAPESCA, 2009)

2.2.1. Composición química del cefalotórax y del exoesqueleto de camarón

En la Tabla 2.2, se presenta la composición química del camarón *Litopenaeus vannamei*, proveniente del Estado de Sinaloa, México. Como se aprecia, en ella, el nitrógeno tanto proteico como no proteico, es el que se encuentra en una mayor proporción después del contenido de humedad, siguiendo el grupo de los minerales que forman parte de las cenizas (Babu et al., 2008).

Tabla 2.2. Composición química del camarón *L. vannamei* (g/100 g)
(Puga-López et al., 2013)

Humedad	$73.91^{\pm 1.06}$
Nitrógeno, medido como proteína	$20.04^{\pm 0.93}$
Ceniza	$2.26^{\pm 1.66}$
Lípidos crudos	$1.27^{\pm 0.36}$

Los lípidos y las sustancias liposolubles son las responsables del aroma y de los sabores típicos del camarón. Los pigmentos carotenoides (astaxantinas), se encuentran formando complejos con proteínas y son responsables de la coloración rojo-anaranjada de los camarones (Babu et al., 2008).

2.3. Pigmentos carotenoides (astaxantina)

Los carotenoides son los principales pigmentos de muchos animales acuáticos, entre ellos los camarones. En los salmónidos, como la trucha y el salmón, los 3 diferentes tipos de isómeros de astaxantina son los responsables de la coloración rojiza de la carne (Foss et al., 1984). En la Figura 2.2 se muestra la estructura química de los principales pigmentos carotenoides (astaxantina).

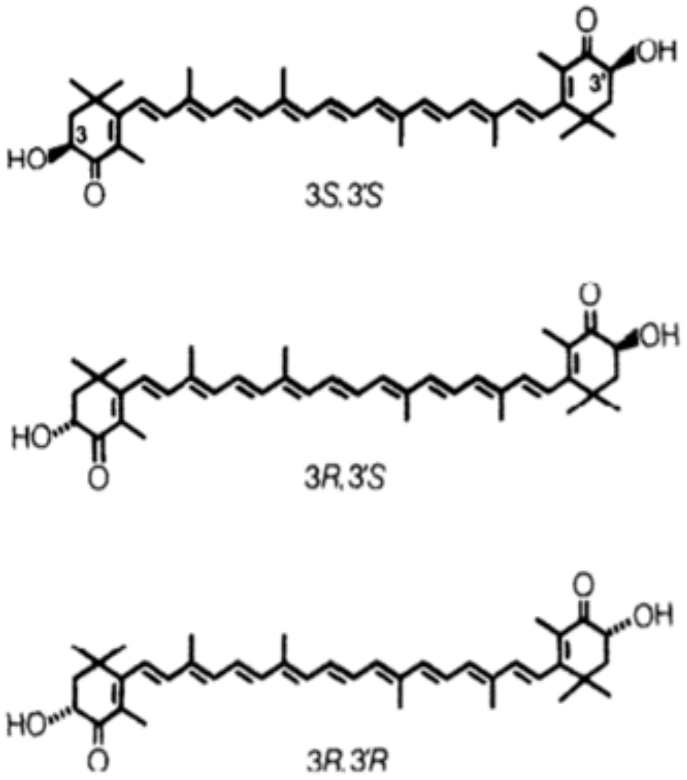


Figura 2.2. Estructura química de la astaxantina y sus isómeros, encontrados en los residuos de camarón (Foss et al., 1984)

Una de las formas de extracción y recuperación de los pigmentos carotenoides (astaxantina) en forma de un extracto lípido-carotenoide, ha sido por medio de solventes o aceites vegetales (Babu et al., 2008). Los disolventes orgánicos que generalmente son empleados

en la recuperación han sido la acetona, el metanol, el alcohol isopropílico y el éter de petróleo (Sachindra et al., 2006; Sachindra y Mahendrakar, 2005).

Por otro lado, se ha observado que la actividad antioxidante de la astaxantina modula las funciones biológicas relacionadas con la peroxidación lipídica y tiene efectos benéficos sobre algunas de las enfermedades crónicas como son las de tipo cardiovascular, la degeneración macular y el cáncer. No existe una recomendación nutricional establecida con respecto de la ingesta diaria de astaxantina, pero la mayoría de los estudios han informado resultados beneficiosos de una ingesta diaria de 4 mg (Jucá-Seabra y Campos-Pedrosa, 2010).

2.4. Sales minerales

Las sales minerales son el segundo componente más abundante de los subproductos del camarón, principalmente fosfatos y carbonatos, sobresaliendo las de Ca^{2+} y de Mg^{2+}. Estas sales se encuentran asociadas con la quitina y con las proteínas, confiriéndoles rigidez (Valdez et al., 2008). Para su remoción se han empleado soluciones diluidas de HCl (hasta 10%) a temperatura ambiente, aunque también se han utilizado otros ácidos como HNO_3, HCOOH, H_2SO_4 y CH_3COOH. La concentración del ácido y el tiempo de tratamiento dependen de la fuente, pero deben evitarse los tratamientos a temperaturas más altas, los cuales provocan la degradación del polímero. Un tratamiento alternativo para disminuir la degradación consiste en el empleo de un agente quelante *EDTA* (ácido etilendiaminotetracético) (Brugnerotto et al., 2001).

2.5. Proteínas

Las proteínas son los componentes de mayor calidad en los residuos de camarón, las cuales pueden ser utilizadas en la alimentación. Para su extracción se han empleado enzimas proteolíticas sin dañar a los aminoácidos ni a la quitina, dado que es posible que existan algunos grupos amino libres presentes en la quitina que se encuentran involucrados en la formación de conjugados de glicoproteínas a través de complejos iónicos o uniones covalentes (Mathur y Narang, 1990).

El proceso de hidrólisis enzimática para separar el complejo quitina-proteína de los residuos de camarón presenta ventajas frente a la tradicional hidrólisis química, ácida o alcalina. Entre ellas, se encuentra la selectividad (las enzimas son específicas para un tipo determinado de enlace y, por lo tanto, no es frecuente la aparición de productos de degradación que pueden llegar a ser tóxicos). Las condiciones moderadas de temperatura y de pH son otras condiciones importantes, ya que, al no requerir de la adición de sustancias añadidas, no se produce la degradación de los componentes separados, mientras que la hidrólisis alcalina destruye los aminoácidos arginina y cisteína y la hidrólisis ácida elimina el triptófano y desamina los aminoácidos de serina y treonina (Guadix et al., 2000).

En la Tabla 2.3 se aprecian los aminoácidos de las proteínas provenientes de los residuos de cefalotórax de camarón. En ellos, el ácido glutámico y el ácido aspártico son los aminoácidos que se encuentran en una mayor proporción, 5.71 y 3.98%, respectivamente. El resto de los aminoácidos son utilizados como fuente alimenticia.

2.6. Quitina y quitosana

El nombre químico de la quitina es poli(β-(1→4)-N-acetil-D-glucosamina) (Rinaudo, 2006). Dependiendo de su fuente, la quitina se presenta principalmente como dos alomorfos: α y β, que se pueden diferenciar mediante espectroscopía infrarroja, RMN de estado sólido y patrones de difracción (Rinaudo, 2008). Se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza como polisacárido estructural de las cutículas de todos los crustáceos e insectos y también en la pared celular de la mayoría de los hongos, ocupando el segundo lugar en abundancia después de la celulosa (Larez-Velásquez, 2006). La mayor fuente disponible de quitina se encuentra en los residuos de crustáceos como camarones, cangrejos, langostas y cutículas de insectos en forma de α-quitina (Borja-Urzola, 2021). La quitina de crustáceos se encuentra asociada con proteínas, minerales, lípidos y pigmentos. El proceso industrial para la obtención de quitina consiste en tres pasos básicos: 1) Desmineralización para remover el carbonato de calcio; 2) Una desproteinización para remover proteínas insolubles y 3) una despigmentación (Contreras-Esquivel et al., 2010).

Tabla 2.3. Composición de aminoácidos de proteínas provenientes de desechos de camarón (Gernat, 2001)

AMINOÁCIDO	CONTENIDO %
Metionina	0.82
Lisina	3.07
Arginina	2.49
Triptófano	0.41
Treonina	1.59
Ácido aspártico	3.98
Serina	1.48
Ácido glutámico	5.71
Prolina	1.81
Glicina	2.58
Alanina	2.64
Cisteína	0.38
Valina	2.19
Isoleucina	1.76
Leucina	3.01
Tirosina	1.44
Fenilalanina	1.86
Histidina	0.85

Existe una gran variedad de procedimientos químicos para la obtención de quitina. Generalmente, la desmineralización se realiza empleando HCl en concentraciones de 0.275-2M, temperaturas entre 0-100˚C y tiempos entre 1-48h. La desproteinización se lleva a cabo mediante NaOH 1M a 65-100˚C durante 1-72h, y para la despigmentación se han utilizado comúnmente disolventes como etanol, acetona o peróxido de hidrógeno (Contreras-Esquivel et al., 2010). Aunque se usan ácidos y bases fuertes para la obtención de quitina, estos pueden ser dañinos al ambiente al ser altamente corrosivos, y es por ello, que es recomendable buscar otros métodos para su procesamiento.

Un método biotecnológico plantea dos vías de extracción de quitina: Una es la digestión del caparazón de crustáceos mediante enzimas proteolíticas como la papaína y la pepsina. Asimismo, las quitinasas (glicosil-hidrolasas) liberan las unidades químicas de la quitina (N-acetil-glucosamina). La segunda vía es la bioconversión por microorganismos, la cual puede ser de dos tipos: empleando ácido láctico o no. En torno a esto, diversos microorganismos se han reportado con actividad quitinolítica, entre los que destacan especies del género *Lactobacillus sp., Pediococcus sp., Bacillus sp., Pseudomonas sp.,*

Aspergillus sp., *Trichodermasp.*, *Serratiasp*., entre otros (Kaur y Singh, 2013; Kishore, 2017; Vinayak, 2016).

La quitina presenta un grado de acetilación superior al 60% y cuando el polímero contiene menos del 40% de grupos acetilos, se le refiere como quitosana (Barra et al., 2012). La Figura 2.3 muestra las estructuras de la quitina y de la quitosana. Las propiedades de la quitina varían con la fuente y el método de preparación.

(a) (b)

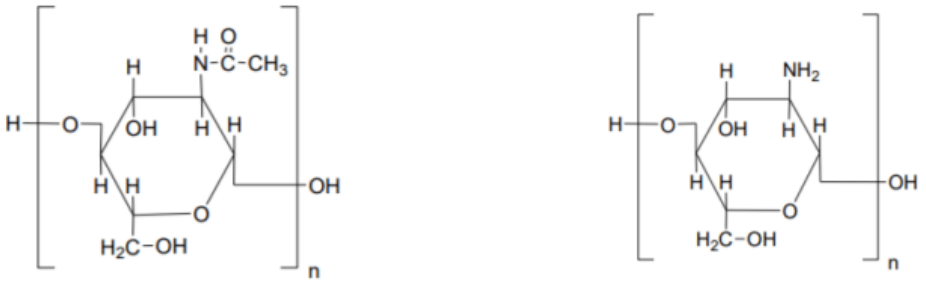


Figura 2.3. (a) Estructura de la quitina y (b) estructura de la quitosana (Skjak-Braek et al., 1989)

La quitosana es una amina primaria y su monómero principal es el 2-amino-2-desoxi-β-D-glucopiranosa; su contenido de nitrógeno es aproximadamente del 9.89% en estado puro. El grupo amino libre en la estructura de la quitosana le proporciona un comportamiento básico (Majeti y Ravi, 2000). Por otra parte, el ácido láctico o el ácido acético han sido empleados en la desmineralización de la quitina (temperatura ambiente por 30 min) de residuos de camarón, previamente desproteinizados con NaOH 1M (95˚C/6h) (Contreras-Esquivel et al., 2010). Uno de los mayores inconvenientes de los procesos químicos comúnmente utilizados en la obtención de quitina y quitosana, es la generación de residuos y productos que afectan al ambiente y, por ello, se busca reducir o eliminar la generación de sustancias peligrosas mediante la ingeniería y la química verdes. Hasta ahora se han propuesto procesos que permiten eliminar proteínas y/o sales de los residuos de crustáceos basados en tecnología enzimática, microbiológica, electroquímica, sonoquímica, mediante el uso de microondas o mediante autoclave (Contreras-Esquivel et al., 2010).

A continuación, en la Tabla 2.4 se muestran algunos usos de la quitina y de la quitosana.

Tabla 2.4. Usos prácticos de quitina, quitosana y sus derivados (Mattheus, 1997)

Compuesto(s)	Uso(s)
Quitosana	Agentes de deshidratación y floculación de lodos catiónicos para aguas residuales contaminadas
Quitosana	Recuperación de iones metálicos y proteínas en soluciones acuosas de residuos
Quitina y quitosana	Aditivos alimentarios
Quitina y quitosana	Aditivos alimenticios para mascotas, peces y animales
Quitosana	Procesamiento de alimentos (por ejemplo, en la refinación de azúcar)
Quitosana	Agentes hipocolesterolémicos
Quitina y quitosana	Materiales de apósito para quemaduras y lesiones cutáneas de humanos y animales y para heridas de tejidos vegetales
Quitina y N-acilquitosanas	Materiales biomédicos (p. ej., sutura adsorbible)
Quitina sulfatada	Materiales anticoagulantes de la sangre (por ejemplo, heparinoides)
Quitosana	Materiales hemostáticos
Quitina, quitosana, xantato de quitina	Textiles y tejidos
Quitosana	Pinturas y teñidos y tejidos
Quitosana	Espesantes naturales
Quitina y quitosana	Papeles, películas, materiales esponjosos
Quitina, quitosana, N-acilquitosana, N-alquidenoquitosana	Medios cromatográficos e inmovilizadores
Quitosana, HP-quitosana, Hp-quitina, CM-quitina, CM-quitosana, N-acetilquitosana, D-glucosamina, N-acetil-D-glucosamina, quitina y oligosacáridos de quitosana	Reactivos analíticos (por ejemplo, titulación coloidal y sustratos enzimáticos)

2.7. Determinación de la quitina y quitosana

2.7.1. Determinación del grado de acetilación

Se han utilizado diversos métodos para la determinación del grado de acetilación de la quitosana, tales como la titulación potenciométrica (Jiang et al., 2003), espectrofotometría Uv-Vis (Wu y Zivanovic, 2008), resonancia magnética nuclear (RMN) (Fernandez-Megia et al., 2005), espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (*FTIR*, por sus siglas en inglés) (Brugnerotto et al., 2001) y recientemente, espectroscopía Raman (Zając et al.,

2015). Entre ellas, la espectroscopía infrarroja (*FTIR* o IR) es relativamente fácil y confiable (Ramírez-Barragán et al., 2016).

2.7.2. Determinación de la masa molecular

Para la determinación de la masa molecular de los polímeros, existen varios métodos conocidos como: Viscosimetría, cromatografía de exclusión molecular o *SEC* (*Size exclusion chromatography*, por sus siglas en inglés) o cromatografía por permeación en gel o *GPC* (*Gel permeation chromatography*, por sus siglas en inglés) y dispersión de luz. El método de viscosimetría se puede aplicar en la industria por su bajo costo, practicidad y utilidad en análisis rutinarios (Kassai, 2007).

La viscosimetría es un método rápido y simple en la determinación de la masa molecular por lo que ha sido ampliamente estudiado (Einbu et al., 2004). La ecuación para su determinación es la siguiente:

$$\eta = K M_m^{a} \qquad \textbf{(2.1)}$$

donde η representa la viscosidad intrínseca, M_m la masa molecular y los parámetros de K y a dependen de la naturaleza del disolvente y del polímero (Majeti y Ravi, 2000). La Tabla 2.5 presenta diversos parámetros de K y a para distintos disolventes. La viscosidad de las soluciones de la quitina y la quitosana se ven afectadas por el grado de acetilación, masa molecular, concentración del polímero, pH y temperatura (Rabea et al., 2003).

Tabla 2.5. Parámetros de Mark-Houwink para la determinación de la masa molecular de la quitina y la quitosana (Rinaudo, 2006)

Disolvente	K (mL/g)	a	T °C
Quitina			
2.77 M NaOH	0.1	0.68	20
DMAc/LiCl 5%	7.6×10^{-3}	0.95	30
DMAc/LiCl 5%	2.4×10^{-1}	0.69	25
Quitosana			
0.3M AcOH/0.2M AcONa	7.9×10^{-2}	0.796	25
0.02M solución amortiguadora (*buffer*) de acetato/0.1M NaCl	8.43×10^{-2}	0.92	25

2.8. Solubilidad de quitina y quitosana

La quitina es insoluble en todos los disolventes habituales, por ejemplo, el agua ya que muchas especies que la contienen viven en ella. Esta insolubilidad se debe a la estructura semicristalina con extensos enlaces de hidrógeno y la densidad de energía cohesiva, que hacen que el parámetro de solubilidad sea muy alto. La solubilidad de la quitina puede mejorarse mediante el tratamiento con HCl acuoso fuerte mediante el cual se produce una transformación en estado sólido de la β-quitina a α-quitina (Pillai et al., 2009). La distribución de los grupos acetilo influye en las propiedades de la solución, la cual debe ser aleatoria para lograr una mayor solubilidad en agua alrededor del 50% de acetilación (Aiba, 1991).

Para cada sistema de disolvente, la concentración del polímero, el pH, la concentración de contraiones, temperatura, grado de desacetilación, masa molecular, entre otros parámetros, influyen en el proceso de disolución y viscosidad. En muchos casos, los disolventes son ácidos fuertes, fluoroalcoholes, cloroalcoholes y ciertas sales hidrotrópicas (Pillai et al., 2009).

Para llevar a cabo la disolución de la molécula de quitina es necesario introducir disolventes que induzcan las repulsiones entre las cadenas o desequilibren los puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el estado sólido. Los disolventes que pueden cumplir con este propósito son la hexafluoroacetona y la N, N-dimetilacetamida (DMAc) conteniendo 5-8% de LiCl. El metanol saturado con el cloruro de calcio dihidratado también es un buen disolvente de quitina (Tamura et al., 2004).

Einbu et al. (2004) estudiaron las propiedades de la solución de α-quitina disuelta en NaOH y obtuvieron segundos coeficientes viriales en el rango $(1\text{-}2)\times10^{-3}$ mL mol g^{-2} con muestras de quitina en el rango de masa molecular de 0.1×10^{6} g mol^{-1} a 1.2×10^{6} g mol^{-1} mediante hidrólisis ácida heterogénea, lo que indica que el NaOH 2.77 M es un buen disolvente de quitina.

La quitosana es normalmente soluble a un pH menor de 6 y los factores que se deben tener en cuenta cuando se solubiliza son: El grado de desacetilación y la distribución de los grupos acetilos y aminos a lo largo de la cadena. Se solubiliza en ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido cítrico, pero es insoluble en ácido sulfúrico y ácido fosfórico (Ravindra et al., 1998). El grado de ionización es importante y se disuelve alrededor de 0.5 (Rinaudo et al., 1999).

2.9. Impactos ambientales

Los residuos orgánicos que se disponen atraen a un numeroso grupo de especies de insectos, aves y mamíferos que pueden transformarse en vectores de enfermedades peligrosas como la peste bubónica, tifus murino, salmonelosis, cólera, leishmaniasis, amebiasis, disentería, toxoplasmosis, dengue y fiebre amarilla, entre otras (SEMARNAT, 2006). Por ello, la materia prima a tratar en este trabajo de investigación, que consiste de subproductos de crustáceos (cefalotórax de camarón y su exoesqueleto) dado su prácticamente nulo reaprovechamiento y su incorrecta disposición, forma parte de los residuos sólidos urbanos, especialmente si provienen de las granjas acuícolas que cultivan camarón, ya que su depósito como tal, puede promover la proliferación de fauna nociva y de vectores de transmisión de enfermedades. Si estos desechos son vertidos al agua, se elevaría la carga orgánica y las concentraciones altas de nutrientes como son el nitrógeno y el fósforo en ambas fracciones (orgánica e inorgánica), generando procesos de eutrofización (Barraza-Guardado et al., 2014).

Es por ello que al conocer el riesgo que implica depositar la materia prima a trabajar (cefalotórax y exoesqueletos de camarón) en matrices ambientales como suelo o agua en un proceso a nivel industrial, requiere de una gran responsabilidad ambiental, ya que puede promoverse la presencia de agentes patógenos. Es por ello, que el manejo de estos residuos se realiza conforme a los lineamientos de la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002 (Protección ambiental-salud, ambiental-residuos peligrosos biológico-infecciosos-clasificación y especificaciones de manejo) (DOF, 2002), donde menciona que si los residuos son sólidos, se deberán disponer en bolsas de polietileno color amarillo y, en el caso de que sean líquidos, se deberán disponer en recipientes herméticos de color amarillo

debiendo contar con la leyenda “RESIDUOS PELIGROSOS BIOLÓGICO-INFECCIOSOS”. Por ello y para evitar los impactos ambientales generados por esta materia prima, es preferible procesarla en el momento de su separación de la fracción comestible para la obtención de los subproductos de importancia y, en el caso de que éstos no sean procesados al momento, podrían congelarse o secarse, aunque esto implicara elevaciones en los costos de servicios. Otro aspecto importante en los impactos ambientales es la utilización de disolventes con ácidos y bases fuertes como NaOH y HCl para la obtención de quitina, lo cual implica un riesgo al disponerse antropogénicamente o, también, los subproductos que se producen en las reacciones llevadas a cabo pudieran resultar no adecuados para el uso que se les quiera dar. Por ello, se busca poder sustituir los reactivos con sustancias menos dañinas al ambiente y/o que puedan ser recuperadas para su uso posterior como se mencionará a continuación en el apartado 2.10.

2.10. Principios de la ingeniería verde

La ingeniería y la química verdes se enfocan en el diseño y producción basados en la sustentabilidad, el mínimo impacto ambiental y aspectos económicos y sociales favorables (Manahan, 1997). Después de estas importantes definiciones desarrolladas por el Prof. Emérito Stanley Eugene Manahan en numerosos foros, muchos otros investigadores siguieron sus pasos, entre ellos Anastas y Zimmerman (2003), quienes tomando el decálogo original del Prof. Manahan promovieron 12 principios similares basados en ese decálogo:

1. *Sustentabilidad o sostenibilidad inherente y reducción del riesgo.* Involucra el diseño de sistemas, que por su naturaleza son más seguros, más sustentables y ambientalmente amigables.
2. *Prevención versus tratamiento y remediación.* Es más rentable prevenir la generación de residuos, en lugar de tratarlos o de remediar los daños causados por ellos. Un principio importante en la prevención de la generación de desechos, es usar procesos en que la máxima fracción del material puesto en el proceso, termine en el producto final.
3. *Facilitar la separación.*

4. *Maximizar la eficiencia en la utilización de los materiales, la energía, el espacio y el tiempo.* Se refiere a que las operaciones se realicen tan rápido como sea posible, con el consumo mínimo de materiales y energía, en un espacio tan pequeño como sea posible.
5. *Impulsar los procesos "tirando del producto".* Se aplica la fabricación "justo a tiempo" en que el producto es fabricado, según se necesita por el consumidor.
6. *La conservación de la complejidad.*
7. *Durabilidad, pero no inmortalidad.* Un producto debe ser biodegradable y no ambientalmente "inmortal".
8. *Satisfacer la necesidad sin exceso.*
9. *Uso de menos tipos de materiales.*
10. *Utilización de materiales y energía disponibles.* Se pueden lograr grandes eficiencias si las fuentes de materiales y energía están localmente disponibles, ya que son más baratas y requieren menos transporte.
11. *Diseñar para uso posterior.*
12. *Maximizar el uso de materiales y energía renovables en lugar de recursos que se agotan.*

Es evidente que los 12 principios de la ingeniería verde pueden dar la mejor solución a los procesos volviéndolos más amigables con el ambiente y, aunque hay industrias que no emplean ninguno de estos principios, es necesario que se concienticen y cambien o renueven parte de sus procesos ya que a largo plazo es una inversión que brinda grandes beneficios económicos y ambientales. Así mismo, los procesos que se diseñan en la actualidad deben someterse a medidas más estrictas de diseños sostenibles aplicando la mayoría de los 12 principios anteriores (Manahan, 2007).

Con base en este marco teórico, uno de los propósitos de esta investigación será el aplicar estos principios desarrollados por el Prof. Manahan, haciendo el diseño de los experimentos de una manera amigable con el ambiente, al utilizar disolventes que no sean tan dañinos y que, en algunos casos, se puedan reutilizar. De igual forma, se busca que el lote obtenido de residuos de camarón sea utilizado en su mayoría, evitando la generación de residuos. Finalmente, algo muy importante es que, los productos obtenidos de este proceso, al ser

naturales, son degradables en el ambiente, evitando de esta manera una acumulación descontrolada de residuos.

2.11. Operaciones unitarias

Las operaciones unitarias que se llevarán a cabo para un diseño de una planta procesadora de residuos de camarón se mencionan a continuación.

2.11.1. Operación unitaria de "Secado"

El secado de sólidos consiste en separar el agua u otro líquido que se encuentre con un material sólido reduciendo el contenido de líquido residual hasta un valor aceptable. El agua u otros líquidos pueden separarse de los sólidos de manera mecánica mediante prensas o centrífugas o bien mediante la combinación de la transferencia de masa y calor mediante su evaporación. Por lo general, resulta más barato eliminar líquidos por métodos mecánicos que por métodos de transferencia de masa y calor y, por esta razón, es aconsejable reducir el contenido de líquido, tanto como sea posible, antes de alimentar el material a un secador térmico (McCabe et al., 2007).

La selección de los distintos tipos de secadores difiere dependiendo del tipo de material a tratar, la carga y las cuestiones económicas y ambientales. Por ejemplo, los secadores discontinuos son en general los más utilizados cuando la capacidad de producción del sólido seco es inferior de 150 a 200 kg/h (*300 a 400 lb/h*); mientras que los secadores continuos casi siempre se utilizan para capacidades de producción superiores a 1 o 2 toneladas/h (McCabe et al., 2007).

Los materiales sensibles al calor deben secarse a baja temperatura y/o al vacío, operando con un medio de calentamiento de temperatura baja o en secadores denominados "flash" o de pulverización, con tiempos de contacto muy cortos (McCabe et al., 2007).

Los procesos de secado se clasifican también de acuerdo con las condiciones físicas para adicionar calor y/o extraer vapor de agua: (1) en la primera categoría, el calor se añade por contacto directo con aire caliente a presión atmosférica, y el vapor de agua formado es

eliminado por medio del mismo aire; (2) en el secado al vacío, la evaporación del agua se verifica con más rapidez a presiones bajas, y el calor se añade indirectamente por contacto con una pared metálica o por radiación (también pueden usarse bajas temperaturas con vacío para ciertos materiales que se decoloran o se descomponen a temperaturas altas); (3) en la liofilización, el agua se sublima directamente del material congelado (Geankoplis, 1998).

2.11.2. Operación unitaria de "Molienda"

En esta operación se lleva a cabo la reducción de tamaño de material sólido en piezas más pequeñas. Durante los procesos industriales, la reducción de tamaño se lleva a cabo por diferentes métodos y con distintos propósitos. La reducción del tamaño de las partículas incrementa la reactividad de los sólidos al aumentar su área disponible. Esto permite la separación por métodos mecánicos de ingredientes no deseados y reduce el tamaño de materiales fibrosos para su fácil tratamiento, así como también facilita el depósito de desperdicios. Los sólidos pueden romperse de diversas maneras, pero por lo común sólo se utilizan cuatro en los equipos de reducción de tamaño: 1) compresión (cascanueces); 2) impacto (martillo); 3) frotación o rozamiento (lima) y 4) corte (tijeras) (McCabe et al., 2007).

2.11.3. Operación unitaria de "Filtrado"

La filtración da como resultado la formación de una capa (o torta) de partículas sólidas en la superficie del cuerpo poroso, que es con frecuencia una tela, que forma el medio de filtración. Una vez que se forma esta capa, su superficie actúa como medio de filtro, de modo que los sólidos se depositan y se agregan al espesor de la torta, mientras que el licor claro pasa por ella. Por consiguiente, la torta se compone de una masa a granel de partículas de formas irregulares, por entre las cuales corren canales pequeños. La meta de la filtración poder ser la obtención de sólidos secos (la torta es el producto de valor), líquido clarificado (el filtrado es el producto valioso) o ambas cosas. Lo primero se logra sólo mediante la filtración de tortas; pero la clarificación se realiza tanto en las operaciones de torta como de medio de filtración.

Existen distintos tipos de equipos de filtración, siendo algunos de estos:

- Filtros de torta: La alimentación que se va a filtrar contiene por lo menos 1% de sólidos suspendidos y puede llegar a 40% o más. Después de los primeros instantes de filtración, la torta acumulada se convierte en el medio real de filtro y la filtración sigue adelante según las leyes de las tortas.
- Filtros por gravedad (de carga hidrostática): El flujo de filtrado se produce debido a la presión hidrostática de la columna de material para filtrar, que permanece por encima de la superficie de la torta o el medio de filtro. Esta presión es siempre relativamente baja, por lo tanto, se usan sólo para materiales de filtración relativamente libre y en los casos en que no se requieren velocidades más elevadas.
- Filtros a presión: Funcionan a una presión superior a la atmosférica en la superficie de la filtración y atmosférica o mayor en el lado de corriente abajo del septo. Se alimentan con bombas de émbolo, diafragma, gusano y centrífugas, tanques inyectores y en los corrientes que proceden de un reactor a presión. Los filtros a presión de torta raramente funcionan a menos de (172.3 kPa manométrica). No son raras las presiones operacionales de (344.7 a 517.1 kPa) y se construyen filtros especiales a presión para dar acomodo a caídas de presión de (3,447.3 kPa) o más. El filtro prensa es el más simple de los filtros a presión y sigue siendo uno de los más utilizados. Hay dos diseños básicos: la prensa de placas a nivel o la de placas y marcos y la prensa de placas con recesos. Los filtros prensa se fabrican con tamaños de placas que van de (0.10 por 0.10 m) a (1.54 por 1.80 m). Los espesores de los marcos van de 0.003 a 0.20 m. Las presiones de operaciones ascienden a (689.4 kPa) y, con filtros metálicos de construcción especial, pueden funcionar a razón de 6,984.7 kPa (Perry y Chilton, 1982).

2.11.4. Operación unitaria de “Separación líquido-líquido”

Para separar uno o más de los componentes de una mezcla, ésta se pone en contacto con otra fase. En la separación o extracción líquido-líquido, ambas fases son químicamente muy diferentes, lo que conduce a una separación de los componentes de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas (Geankoplis, 1998).

En la Figura 2.4 se muestra un separador líquido-líquido por gravedad (decantador) para la separación de dos líquidos inmiscibles, A (líquido pesado) y la capa de B (líquido ligero).

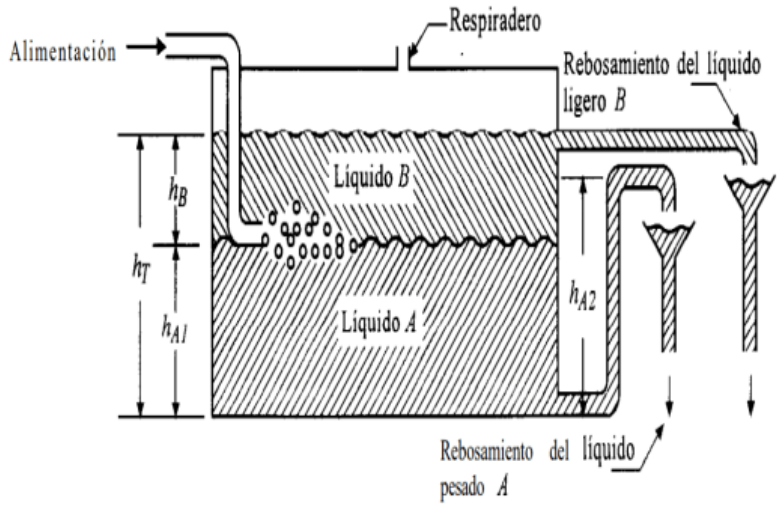


Figura 2.4. Separador por gravedad atmosférico continuo para líquidos inmiscibles (Geankoplis, 1998)

La mezcla de alimentación de los dos líquidos entra por un extremo del recipiente separador y los líquidos fluyen lentamente hacia el otro extremo, y son separados en dos capas distintas. Cada fluido fluye por un tubo de rebosamiento separado. La profundidad de la capa del líquido pesado A es h_{A1} y la capa de líquido ligero B es h_B. La profundidad total es $h_T = h_{A1} + h_B$ y se encuentra determinada por la posición del tubo de rebosamiento para B. El líquido pesado A se descarga por el sifón de rebosamiento h_{A2} sobre el fondo del recipiente. Éste y los tubos de rebosamiento están abiertos a la atmósfera. Un balance hidrostático estará dado por las ecuaciones 2.2 y 2.3:

$$h_B \rho_B g + h_{A1} \rho_A g = h_{A2} \rho_A g \qquad \textbf{(2.2)}$$

Al sustituir $h_B = h_T - h_{A1}$en la Ecuación 2.2 y despejando h_{A1},

$$h_{A1} = \frac{h_{A2} - h_T \rho_B / \rho_A}{1 - \rho_B / \rho_A} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Esto muestra que la posición de la interfase o altura h_{A1} dependerá de la razón de las densidades de los dos líquidos y de las elevaciones h_{A2} y h_T de los dos tubos de rebosamiento. Normalmente, la altura h_{A2} es movible y el nivel de la interfase puede ajustarse.

2.11.5. Operación unitaria de "Mezclado"

Con frecuencia se pueden utilizar recipientes agitados por lotes o continuo y para este último se pueden dimensionar para que proporcionen cualquier tiempo de retención que se desee. Son útiles para líquidos de cualquier viscosidad hasta 750 000 centipoises; aunque al poner en contacto dos líquidos con fines de reacción o extracción, es raro que se encuentren viscosidades que sobrepasen 100 centipoises (la viscosidad del agua es 1 cP).

La agitación mecánica utiliza una hélice giratoria sumergida en el líquido para obtener la mezcla y la dispersión. Hay literalmente, cientos de dispositivos que utilizan ese principio y las mayores variaciones se encuentran en los casos en que se llevan a cabo reacciones químicas (Perry y Chilton, 1982).

Los tanques agitados son por lo general de forma cilíndrica y provisto de un eje vertical. La parte superior del tanque puede estar abierta al aire; pero generalmente está cerrada. El fondo del tanque es redondo, no plano, para eliminar las esquinas o regiones agudas en las que no penetrarían las corrientes de fluido. La profundidad del líquido es aproximadamente igual al diámetro del tanque. Un agitador va instalado sobre un eje suspendido. El eje es accionado por un motor, a veces directamente conectado al eje. Por lo general también lleva incorporados accesorios tales como líneas de entrada y salida, serpentines, encamisados y pozo para termómetros u otros equipos de medición de la temperatura (McCabe et al., 2007).

2.12. Softwares Aspen Plus y Aspen HYSYS

Los *softwares* Aspen Plus y Aspen HYSYS son simuladores de procesos químicos que se utilizan para modelar matemáticamente desde operaciones unitarias hasta plantas químicas

completas y refinerías. Ambos calculan balances de materia, balances de energía, transferencia de calor, transferencia de masa, cinética química, caídas de presión, análisis de costos, entre otros (Aspen Technology, 2020; Manual Básico Aspen HYSYS, 2015). Así mismo, la simulación de algún proceso permite la optimización de la cantidad de material procesado, la calidad del producto y el uso de energía en operaciones por lote, continuas y combinadas (por lote y continuas). Con la cinética de reacción, los datos termodinámicos y modelos rigurosos de equipo, los ingenieros pueden estimar el verdadero comportamiento de la planta mientras se ahorran meses de tiempo y se mejora la exactitud de la ingeniería (Aspen Technology, 2020).

Al iniciar una simulación es necesario especificar los componentes y el paquete termodinámico. La adecuada elección de un paquete termodinámico es esencial, debido a que son la base de los resultados de la simulación y calculan diversas propiedades de los componentes (entalpia, entropía, densidad, etc.) (Manual Básico Aspen HYSYS, 2015).

A continuación, se presenta la metodología seguida en esta investigación, considerando los objetivos propuestos y tomando como base este marco teórico.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

La metodología realizada en la presente investigación consistió de tres etapas: i) Obtención de quitina-quitosana y ii) Obtención de caroteno-proteínas.

La metodología convencional para la extracción de estos 3 componentes involucra el empleo de ácidos y bases fuertes, tales como el HCl para la desmineralización y el NaOH para la desproteinización, por lo que en esta investigación se buscó una metodología que permitiera minimizar el uso de estos disolventes. Unas de las metodologías más afines a esta investigación empleando disolventes poco o nulo agresivos al medio ambiente, fueron las metodologías establecidas por Flores-Ortega et al. (2004) Flores-Ortega (2008) y Sarabia-Bañuelos et al. (2015), las cuales se aprecian en el Diagrama 3.1.

3.1. Operaciones unitarias iniciales

Las muestras de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón, fueron proporcionadas de manera gratuita por los comerciantes de la Central de Abastos “La Nueva Viga”, local D-19 en la Ciudad de México. Dadas las características de este proyecto de emplear cualquier tipo de especie donada considerada como residuo, no fue seleccionado algún tipo de especie en la búsqueda, pero predominaron las cabezas de camarón café (*Farfantepenaeus aztecus)* provenientes del Golfo de México. Una vez adquiridas, fueron transportadas en recipientes de plástico con suficiente hielo, para evitar su descomposición temprana, a los Laboratorios 301, 302 y 303 del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM.

3.1.1. Lavado

Los residuos de camarón fueron lavados de manera superficial con agua de la llave para eliminar la materia no deseada. Es importante mencionar que, durante esta operación unitaria, es necesario no ser rigurosos en el lavado ya que se pueden eliminar una parte importante de la fracción soluble en agua de las caroteno-proteínas.

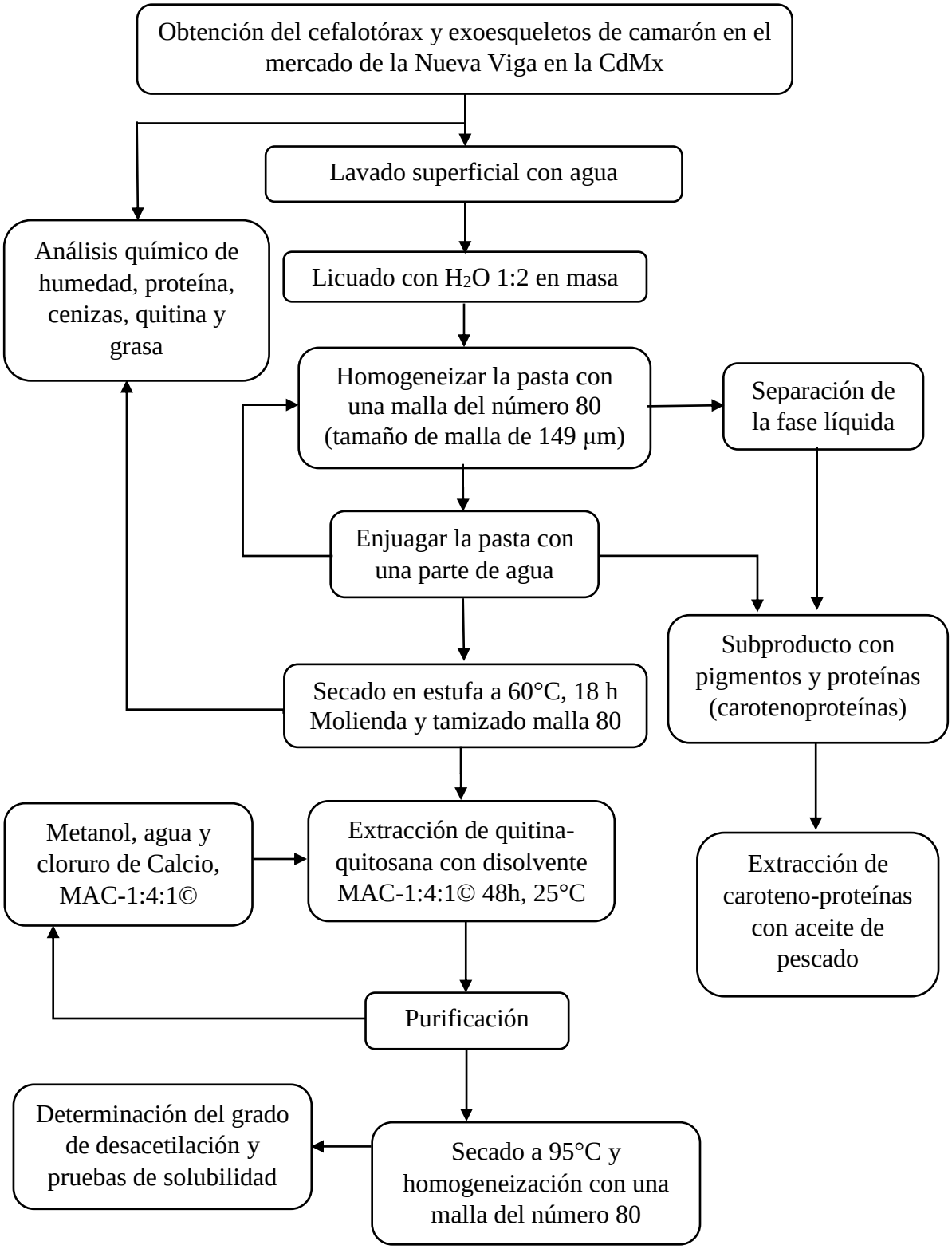


Diagrama 3.1. Metodología empleando química verde (Flores-Ortega, 2008; Flores-Ortega et al., 2004; Sarabia-Bañuelos et al., 2015)

3.1.2. Obtención de cefalotórax y exoesqueletos parcialmente desproteinizados (CPD)

En una licuadora doméstica marca Hamilton Beach (modelo 50242R-MX) se adicionaron los residuos lavados con agua en una relación 1:2 en masa y se licuaron durante treinta segundos. El licuado se filtró con una malla del número 80 (117µm) para retener partículas lo más homogéneas posibles del sólido rico en quitina. A este material se le denominó CPD (cefalotórax y exoesqueletos parcialmente desproteinizado) el cual fue retenido en un tamiz. Este proceso de licuado y tamizado fue repetido una vez más. Posteriormente, se enjuagaron las partículas de CPD en una relación 1:1 en masa y se separó el exceso de agua. Los filtrados (tanto el del tamizado como el del segundo lavado) fueron almacenados en recipientes herméticos color ámbar, ya que contiene las caroteno-proteínas. Finalmente, el material sólido fue secado en un horno de convección (Felisa modelo FE-20091) a 60°C durante 18h.

3.1.3. Molienda y tamizado del CPD

Tras obtener los residuos de CPD secos, se llevó a cabo su molienda en un molino para café, de la marca Hamilton Beach (modelo 80335R) para posteriormente tamizarlos con un tamiz del número 100 para obtener un tamaño de partícula de 0.149 µm. El polvo obtenido, coloquialmente conocido como “harina”, por su semejanza con las harinas de granos, se almacenó en un frasco hermético de vidrio color ámbar, para evitar que los pigmentos carotenoides se degradaran por la luz y el oxígeno del aire (Romero-Olmos, 2020).

3.1.4. Caracterización química del CPD

La caracterización química del CPD se realizó en cada operación unitaria mediante las determinaciones de humedad (Kirk et al., 1996), cenizas totales (Kirk et al., 1996), grasa cruda (James, 1999), proteína cruda (AOAC, 1970) y quitina (Black y Schwartz, 1950) (Anexo A).

3.2. Extracción, cuantificación e identificación de las carotenoproteínas

La extracción de las caroteno-proteínas se realizó a partir del efluente líquido de lavado que resultó de los procesos de molienda, de filtrado y de lavado durante el proceso de tamizado en la obtención del CPD, el cual fue llamado “agua de molienda-lavado” (Figura 3.1).

Figura 3.1. Agua resultante de la molienda y lavado de los residuos de camarón conteniendo proteínas, pigmentos carotenoides (astaxantina) y cenizas

Se realizaron extracciones con aceite de pescado en relaciones 1:1, 1:2 y 2:1 agregándose 500 ppm de etoxiquín como agente antioxidante colocándose en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con un baño de agua caliente a 80°C durante 15 min con agitación continua en la oscuridad (Sarabia-Bañuelos et al., 2015). Posteriormente, se centrifugaron las muestras a 4000 rpm a 0°C durante 20 min, obteniéndose en la fase oleosa las caroteno-proteínas. Para determinar la cantidad de caroteno-proteínas (medidas como astaxantina) presentes en el aceite de pescado, se realizó la lectura en el espectrofotómetro a 480 nm con la ayuda de la realización previa de una curva de calibración con astaxantina comercial de la marca Sigma-Aldrich disolviendo el pigmento en aceite de pescado, en donde se preparó una solución madre de 0.074 mg/mL y con ella, se hicieron diluciones de 0.74, 1.48, 2.96, 5.92 y 11.84 µg/mL. Finalmente, con el objetivo de comprobar la existencia del pigmento carotenoide buscado, se realizó una cromatografía en capa fina cuya fase móvil fue hexano:acetona (3:1). Para la identificación de los pigmentos carotenoides medidos como astaxantina se empleó un estándar de astaxantina comercial de la marca Sigma-Aldrich.

3.2.1 Análisis estadístico

En esta investigación se realizó un análisis de varianza unifactorial de un factor (ANDEVA). El factor a considerar fue la relación agua de molienda-lavado con aceite de pescado (1:1, 1:2 y 2:1) con un nivel de significancia del 5% (α=0.05) para comprobar la

existencia de diferencias significativas entre la concentración de pigmentos carotenoides (astaxantina) *vs.* la relación agua de molienda-lavado:aceite de pescado.

3.3. Extracción, caracterización y cuantificación de quitina-quitosana

A la harina obtenida del cefalotórax y al exoesqueleto parcialmente desproteinizados (CPD) se le extrajo la quitina-quitosana mediante el disolvente MAC-1:4:1©, siguiendo la metodología patentada por Flores-Ortega et al. (2004), la cual consistió en disolver 277.5 g de $CaCl_2$ con 180 mL de agua destilada en un balón de destilación de 500 mL y en un baño de hielo, ya que la reacción es exotérmica, adicionando posteriormente metanol y colocando a reflujo durante 8 h a una temperatura de 60ºC. Una vez concluido el tiempo, se dejó sedimentar dos días conservándose la fase líquida. Una vez obtenido el disolvente MAC-1:4:1, fue mezclado con el sólido desproteinizado en relaciones 1:2, 1:5, 1:7, 1:10, 1:20 m/v.

3.3.1. Procedimiento de purificación

Las muestras se colocaron en un desecador hermético saturado con vapor de agua durante 24 horas con el objetivo de separar la mayor cantidad de calcio y metanol excedente por el disolvente MAC-1:4:1 ©. Pasado este tiempo, las muestras se sacaron del desecador y el sobrenadante se retiró con una pipeta Pasteur. El precipitado se secó a 95°C durante 18 horas en horno de convección (Felisa modelo FE-20091).

3.3.2. Grado de desacetilación

Esta determinación se realizó mediante el método de valoración potenciométrica (Czechowska-Buskup et al., 2012), cuya metodología consistió en disolver quitina-quitosana seca (0.2 g) en 20 mL de HCl 0.1M y 25 mL de agua destilada. Después de 30 min de agitación continua, se añadió la siguiente porción de agua destilada (25 mL) y se continuó agitando durante 30 min. Cuando la quitina-quitosana se disolvió por completo, la solución se valoró con una solución de NaOH 0.1M usando una bureta. De esta manera, se obtuvieron las curvas de pH *versus* mL de NaOH añadidos, los cuales presentan dos puntos de inflexión. La diferencia entre ellos corresponde a la cantidad de ácido requerido para

protonar los grupos amino de la quitosana y con ello, es posible calcular el grado de desacetilación, DD, en inglés, empleando la expresión de la Ecuación 3.1:

$$\%DD = 2.03\left(\frac{V_2 - V_1}{m + 0.0042(V_2 - V_1)}\right) \quad \textbf{(3.1)}$$

donde:

$m =$ masa de la muestra

$V_1, V_2 =$ volúmenes de 0.1 M de la solución de NaOH correspondientes a los puntos de inflexión calculados con la primera derivada

$2.03 =$ coeficiente resultante de la masa molecular de la unidad del monómero de quitina

$0.0042 =$ coeficiente resultante de la diferencia entre la masa molecular de las unidades del monómero de quitina y quitosana

3.3.3. Pruebas de solubilidad

Para la realización de esta prueba se colocan 0.001g de muestra en viales de 5 mL y se agregan 0.5 mL de diferentes disolventes, los cuales fueron: HCl concentrado, HCl al 1%, H_2SO_4 concentrado, H_2SO_4 al 1%, CH_2O_2 concentrado, CH_2O_2 al 1%, CH_3COOH concentrado, CH_3COOH al 1% y agua destilada. Posteriormente, se calentaron a 60°C durante 10 min comprobándose la solubilidad de la muestra en dichos disolventes.

3.4. Dimensionamiento del mejor proceso

Con base en la experimentación realizada para la obtención de quitina y pigmentos carotenoides (astaxantina) unidos a proteínas y una vez unificado el proceso a nivel de laboratorio, se formuló la propuesta a escala industrial para obtener las variables del proceso, el dimensionamiento del equipo, y el desarrollo de una ingeniería conceptual con un estudio de factibilidad técnico-económica de ~35% calculando los costos totales con base en los equipos requeridos (Peters y Timmerhaus, 1991).

Para realizar lo anterior se emplearon los softwares de los programas Aspen HYSYS® (Aspen Technology Inc, 2017a) y Aspen Plus® (Aspen Technology Inc, 2017b).

3.5. Simulación del proceso a escala industrial empleando el programa Aspen Plus®

De acuerdo con los datos reportados sobre la producción de camarón a nivel nacional (CONAPESCA, 2020), se propone que la planta sea instalada en el estado de Sinaloa, México, con una entrada estimada de materia prima a la planta recuperadora de quitina-quitosana y carotenoproteínas de 500 kg h^{-1}. La planta operará en periodos de 8 horas al día durante los 365 días del año. Los procesos unitarios a escala de laboratorio se dimensionaron a escala industrial, utilizando los equipos disponibles en el paquete Aspen Plus®. El método termodinámico utilizado para las operaciones de lavado, molienda, tamizado, secado y mezclado fue el modelo no aleatorio para 2 líquidos con electrolitos acoplado con Redlich-Kwong, ENRTL-RK (*Electrolite Non-Random-Model of Two Liquids*, por sus siglas en inglés), dado que este modelo permite definir coeficientes de actividad para aplicarse en sistemas con un amplio rango entre los puntos de ebullición, así como en las concentraciones de los mismos (ASPEN TECH, 2014).

El método termodinámico para el decantador, fue el SRK (Soave-Redlich-Kwong, por sus siglas en inglés), debido a que calcula coeficientes de fugacidad independientes de la composición (ASPEN TECH, 2014).

En el siguiente capítulo se presenta la aplicación de estas metodologías para obtener los resultados deseados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón frescos y parcialmente desproteinizados

La caracterización de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón se realizó con la finalidad de ingresar las composiciones en el programa de simulación Aspen Plus®, además de comparar con los valores obtenidos por Flores-Ortega (2008) y Flores-Ortega et al. (2004), cuya metodología se tomó como base para realizar la desproteinización. En la Tabla 4.1, se presenta la comparación entre la composición de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón frescos *vs.* parcialmente desproteinizados en % de masa con datos bibliográficos y resultados experimentales. En ella se aprecia que las variaciones entre los datos bibliográficos y los resultados experimentales de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón fresco *vs.* parcialmente desproteinizados (CPD) fueron debidas al lote inicial manejado y a la mezcla de especie de camarón donado. En general, es posible comentar que, en cuanto al contenido de humedad en el cefalotórax y exoesqueleto frescos de camarón, se encontró en un mayor porcentaje, así como en el producto parcialmente desproteinizado con un 77.53 y 74.73%, respectivamente; además, hubo una ligera pérdida de humedad al tamizar la pasta del CPD. En cuanto al porcentaje de caroteno-proteínas, medidas como nitrógeno proteico se muestra que éstas disminuyeron del 49.86% en el cefalotórax y exoesqueleto frescos, a 22.97% en el CPD debido a que, durante el licuado y el posterior tamizado de la pasta, hubo una eliminación de agua residual, la cual, contiene esa disminución de proteínas solubles débilmente asociadas, permaneciendo las que estaban fuertemente enlazadas por los enlaces covalentes con la quitina (Mathur y Narang, 1990). Por otra parte, el contenido de cenizas o minerales, aumentaron en un 11.97% al obtener el CPD. Los valores de quitina en el cefalotórax y en el exoesqueleto frescos se encontraron dentro del rango reportado por Mathur y Narang (1990) de 15 al 20%, el cual fue de 17.63% y al obtenerse el CPD aumentó el contenido a 35.23%. Las partículas diluidas y lavadas se filtran de las partículas más grandes (en su mayoría quitinosas) a las partículas más pequeñas (en su mayoría no quitinosas) y del agua que contiene en su mayoría a las

proteínas y el porcentaje lipídico (grasa) (de 4.13% pasó a 1.45% en el CPD, reduciéndose más de 2% en el contenido de grasas).

Tabla 4.1. Comparación de la composición del cefalotórax de camarón fresco y cefalotórax parcialmente desproteinizado en % masa con datos bibliográficos y resultados experimentales

	Cefalotórax y exoesqueleto fresco de camarón		**Cefalotórax parcialmente desproteinizado (CPD)**	
Determinación	**Datos bibliográficos (Flores-Ortega, 2008)**	**Resultados experimentales***	**Datos bibliográficos (Flores-Ortega, 2008)**	**Resultados experimentales ***
HUMEDAD	79.3±0.6	77.53±0.25	NO DETERMINADA	74.73±2.31
% base seca				
PROTEÍNA**	43.76±3.3	49.86±7.05	24.10±0.6	22.97±1.15
CENIZAS	31.38±1.4	28.38±0.75	42.45±1.4	40.35±1.41
QUITINA	21.24±0.5	17.63±0.38	33.15±0.04	35.23±1.23
GRASA	3.62±0.3	4.13±0.43	0.30±0.03	1.45±0.14

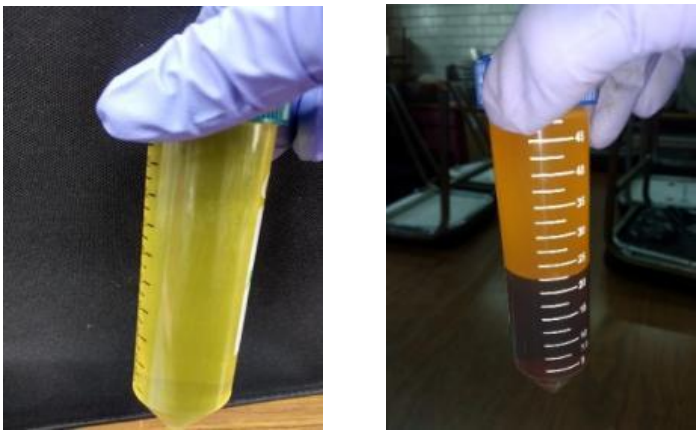
** Promedio de tres determinaciones*
*** Factor de conversión = 5.4 (Cañipa-Morales* et al.*, 1994)*

Dado que uno de los propósitos de esta tesis es el empleo de disolventes no dañinos durante la obtención y procesamiento de los principales componentes bajo estudio al ambiente, para la cuantificación de los pigmentos carotenoides (astaxantinas) fue empleado aceite de pescado, el cual se aprecia en el numeral 4.2 (Figura 4.1).

4.2. Cuantificación de caroteno-proteínas (astaxantina) con aceite de pescado

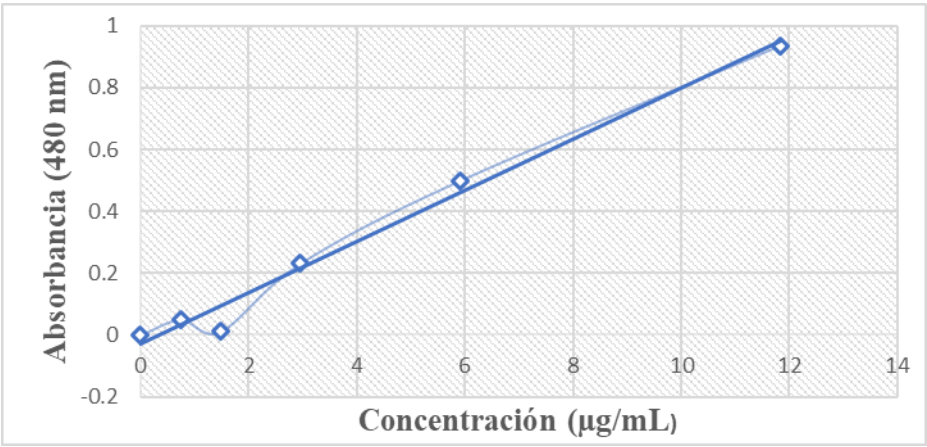
Para cuantificar las caroteno-proteínas medidas como astaxantina se realizó la curva patrón partiendo de un estándar comercial de astaxantina (Sigma-Aldrich) con aceite de pescado (Gráfica 4.1) siguiendo la metodología de Sarabia-Bañuelos et al. (2015). En la Tabla 4.2 se observa que para la relación 2:1 (agua de molienda-lavado:aceite de pescado) se extrajeron los mayores contenidos de pigmentos carotenoides (astaxantina) en una concentración de $18.4^{\pm 0.1}$ μg/mL. La ventaja con este método es que se hace uso de una propuesta ecológica, además de que se puede adicionar como alimento en la fase larvaria de camarones (Luna-

Rodríguez et al., 2008) o también es posible adicionarlo en un alimento de consumo humano (Tenorio-García, 2013; Romero-Olmos, 2020).



(a) **(b)**

Figura 4.1. (a) Aceite de pescado sin pigmentos carotenoides (astaxantina); (b) Extracción de pigmentos carotenoides (astaxantina) del agua de molienda-lavado con aceite de pescado



Donde: pendiente = 0.0825, ordenada al origen = 0.0272, coeficiente de correlación = 0.9855

Gráfica 4.1. Curva patrón de astaxantina (Sigma-Aldrich) en aceite de pescado

Tabla 4.2. Datos de concentración de pigmentos carotenoides (astaxantinas) para diferentes relaciones de agua de molienda-lavado:aceite de pescado

Relación	*Absorbancia a 480 nm	*Concentración (µg/mL):
1:1	$1.153^{\pm 0.176}$	$14.3^{\pm 0.2}$
1:2	$0.984^{\pm 0.321}$	$12.3^{\pm 0.4}$
2:1	$1.491^{\pm 0.154}$	$18.4^{\pm 0.1}$

*Promedio de tres determinaciones

4.3. Identificación de pigmentos carotenoides

En la Figura 4.2, se aprecia la cromatografía en capa fina empleada para la identificación de pigmentos carotenoides medidos como astaxantina con el eluyente hexano:acetona (3:1) (Dalei y Sahoo, 2015), siendo el valor del factor de retardo (Rf) de 0.39 para el estándar de astaxantina, mientras que para la muestra experimental con aceite de pescado fue de 0.38 (Tabla 4.4). También se aprecia otro pigmento carotenoide, cuyo Rf indica que se puede tratar de monoésteres de astaxantina (Tablas 4.3 y 4.4).

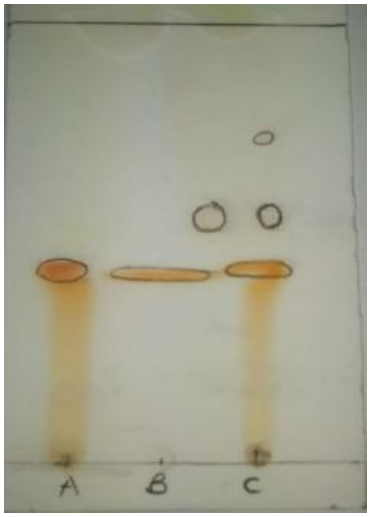


Figura 4.2. Cromatoplaca para la identificación de pigmentos carotenoides, cuya fase móvil es hexano: acetona (3:1). A) Muestra control de astaxantina, B) Muestra experimental con aceite de pescado, C) Muestra experimental con la mezcla 50:50 de alcohol isopropílico-hexano

Tabla 4.3. Valores Rf teóricos reportados para pigmentos de camarón (Lorenz-Tood, 1998)

Pigmento carotenoide encontrados en residuos de camarón	**Valor Rf teórico**
β-caroteno	0.99
Equinenona	0.87
Diésteres de astaxantina	0.75
Monoesteres de astaxantina	0.50
Cantaxantina	0.40
Astaxantina libre	0.33
Luteina	0.25

Tabla 4.4. Valores Rf obtenidos de las muestras experimentales

	Estándar de astaxantina	***Muestra experimental con aceite de pescado***	***Posible pigmento carotenoide encontrado***
Valor Rf	0.39	0.38	Astaxantina libre
	/	0.5	Monoésteres de astaxantina

4.4. Análisis estadístico

Se realizó el análisis de varianza, ANDEVA, para la concentración en función de la relación (agua de molienda-lavado:aceite de pescado) en el programa Statgraphics 19-X64, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Análisis ANDEVA para concentración por relación (aceite de pescado:agua de molienda-lavado)

Fuente	**Suma de Cuadrados**	**Gl**	**Cuadrado Medio**	**Razón F**	**Valor *p***
Entre grupos	58.4267	2	29.2133	496.08	0.0000
Intra grupos	0.353333	6	0.0588889		
Total (Corr.)	58.78	8			

Puesto que el valor *p* de la prueba F es menor que 0.05, indica que existió una diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración entre un nivel de la relación (agua de molienda-lavado:aceite de pescado) y otro, con un nivel del 95% de confianza. Debido a que sí se encontraron diferencias significativas en las medias de las concentraciones, se realizó como análisis *post hoc* la prueba de rangos múltiples de Fisher empleando el programa Statgraphics 19 – X64, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.6. Se aprecia la existencia de 3 grupos homogéneos designados por las letras A, B y C. Aquellos grupos que no comparten la misma letra difieren entre ellos, lo cual implica que ninguna de las relaciones de agua de molienda-lavado y aceite de pescado estudiadas tuvieron la misma concentración de pigmentos carotenoides medidos como astaxantina.

También se observa en la Tabla 4.6 que la relación 2:1 fue la que obtuvo la mayor concentración de pigmentos carotenoides (astaxantina) de 18.4 µg/mL. En contraste, la

relación 1:2 fue la que obtuvo menor concentración de pigmentos carotenoides (astaxantina) de 12.26 µg/mL.

Tabla 4.6. Pruebas de rangos múltiples para concentración por relación (aceite de pescado:agua de molienda-lavado)

Nivel	*Casos*	*Media (µg/mL)*	*Grupos homogéneos*
Aceite de pescado 1:2	3	12.2667	A
Aceite de pescado 1:1	3	14.3333	B
Aceite de pescado 2:1	3	18.4	C

4.5. Extracción de quitina y quitosana

La quitina-quitosana de la harina parcialmente desproteinizada que se extrajo con el disolvente MAC-1:4:1© en relaciones 1:2, 1:5, 1:7, 1:10 y 1:20 m/v se muestran en la Figura 4.3. En el método de purificación, las relaciones 1:2, 1:5 y 1:7 no mostraron un excedente de calcio y metanol significativo; en cambio, para las relaciones 1:10 y 1:20, fue necesario remover con la pipeta Pasteur el excedente, el cual puede volver a ser reutilizado.

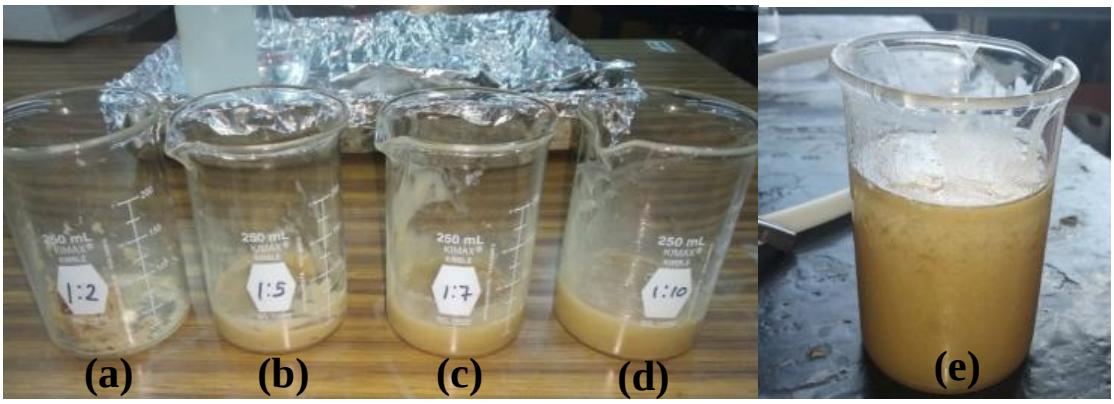


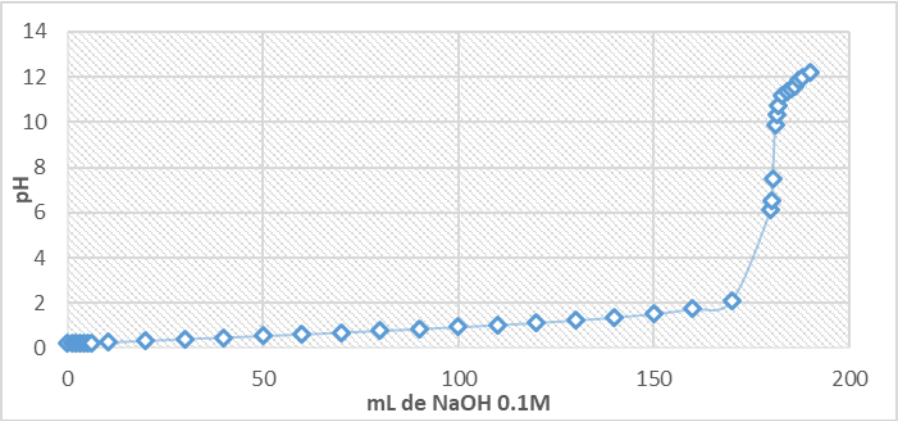
Figura 4.3. Quitina-quitosana extraída con el disolvente MAC-1:4:1, (a) relación 1:2, (b) relación 1:5, (c) relación 1:7, (d) relación 1:10 y (e) relación 1:20 m/v

4.5.1. Cálculo del grado de desacetilación

Se realizaron las curvas de titulación en función de los mL de NaOH 0.1M añadidos a las muestras de quitina y quitosana con HCl 0.1M, leyendo las variaciones del pH con un potenciómetro y en agitación constante. Los volúmenes V_1 y V_2 (mL de NaOH 0.1M

gastados) correspondientes a los puntos de inflexión y calculados con la primera derivada, se muestran en la Tabla 4.7, así como el porcentaje de desacetilación (%DD) calculado con la Ecuación 3.1. Las gráficas individuales se muestran en el Anexo B.

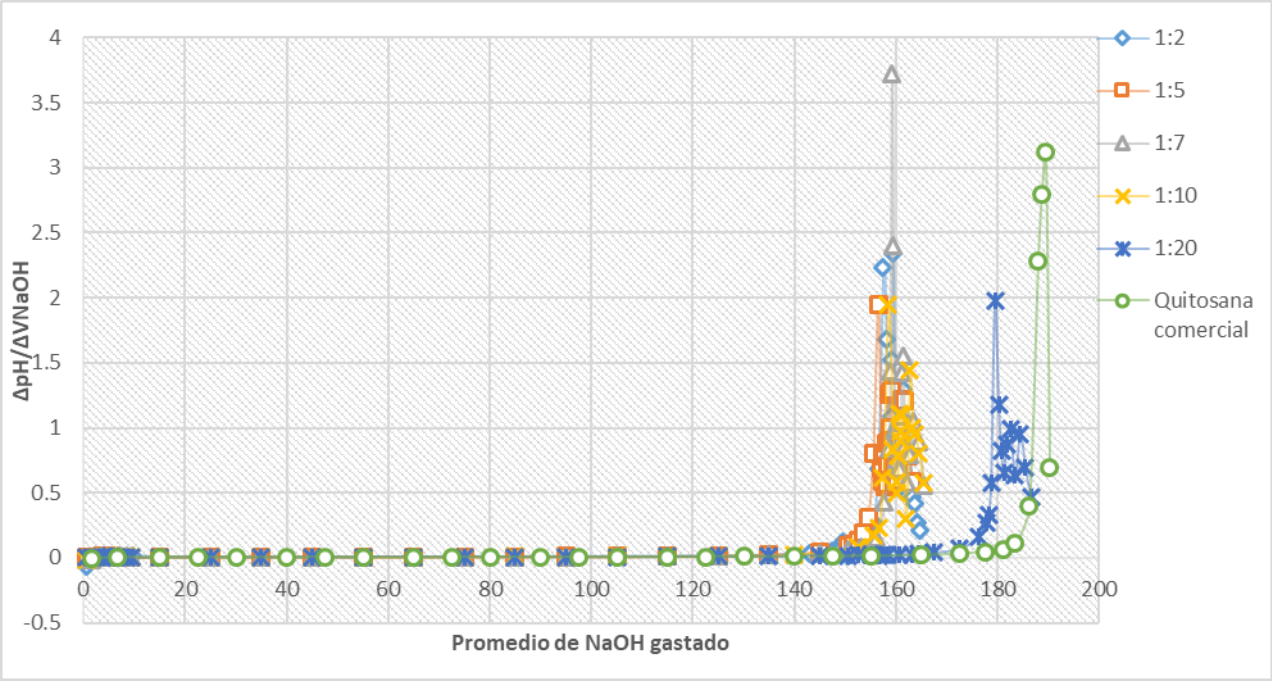
Para tener una referencia de los mL de NaOH 0.1M añadidos, se realizó una titulación sin muestra de quitina y quitosana como se muestra en la Gráfica 4.2, así como otra muestra con quitosana comercial Sigma (Anexo B).



Gráfica 4.2. Titulación de HCl 0.1M con NaOH 0.1M sin muestra de quitina y quitosana

La Gráfica 4.3 muestra los valores de la primera derivada de las relaciones 1:2, 1:5, 1:7, 1:10, 1:20 m/v (harina:disolvente MAC-1:4:1) y quitosana comercial para el cálculo del grado de desacetilación mostrado en la Tabla 4.7. Las relaciones 1:2, 1:5, 1:7, 1:10 y 1:20 presentan porcentajes de desacetilación (%DD) de 5.02, 9.94, 13.80, 19.48 y 30.88 respectivamente, lo cual indica que en todos los casos se trata de quitina, ya que si se hubiera obtenido un rango de 50 al 95% se trataría de quitosana (Pillai et al., 2009), tal como se demuestra con la muestra de quitosana comercial con un %DD de 73.21, acercándose al valor de la etiqueta del proveedor (≥75%). Las muestras analizadas por Flores-Ortega (2008), indican que obtuvo quitina y en solución formó una espuma con la que se produjo una esponja de quitina al eliminarse el disolvente. Es por ello, que al tomar como base su metodología, se obtuvo únicamente quitina, pero si se deseara obtener quitosana, se podría favorecer el grado de desacetilación utilizando ultrasonido y agitación,

ya que se mejoraría la solubilidad de la harina de camarón en el disolvente (Borja-Urzola, 2021).



Gráfica 4.3. Primera derivada de las relaciones 1:2, 1:5, 1:7, 1:10, 1:20 y quitosana comercial

Tabla 4.7. Valores de los puntos de inflexión mayor y menor, V_2 y V_1 y su respectivo %DD para cada relación harina: disolvente MAC-1:4:1

Relación m/v (harina parcialmente desproteinizada con el disolvente MAC-1:4:1)	V_2 (punto de inflexión mayor)	V_1 (punto de inflexión menor)	%DD
Quitosana comercial	189.5	181	73.21
1:2	159.45	158.95	5.02
1:5	156.5	155.5	9.94
1:7	159.15	157.75	13.80
1:10	158.5	156.5	19.48
1:20	179.5	176.25	30.88

4.5.2 Solubilidad de las muestras de quitina

Los resultados del grado de desacetilación muestran que, en todas las relaciones de harina:disolvente MAC-1:4:1®, se trató de quitina y, de acuerdo con la literatura, el HCl

concentrado disuelve a la quitina (Pillai, 2009) lo cual fue posible comprobarse en todos los casos, donde las disoluciones fueron totalmente homogéneas, pero al disminuir la concentración al 1%, no se solubilizaron las muestras en ningún caso, ya que si se hubieran solubilizado, se trataría de quitosana (Pillai et al., 2009) (Ver Tablas 4.8.a hasta 4.8.e). También el H_2SO_4 concentrado sí disolvió a la quitina, tal como lo dice Pillai et al. (2009), acerca de que los ácidos concentrados disuelven a la quitina, pero al disminuir la concentración al 1% se volvió insoluble. El ácido fórmico (CH_2O_2) y el ácido acético (CH_3COOH) concentrado y al 1%, no disolvieron a ninguna de las relaciones a la quitina al tratarse de ácidos débiles, aunque si se hubiera tratado de quitosana, se hubieran disuelto, ya que son comúnmente los más usados (Kim et al., 2006; Rinaudo et al., 1999). Finalmente, el agua destilada no disolvió a ninguna muestra y en todos los casos se sedimentó la quitina.

Tabla 4.8.a. Pruebas de solubilidad, relación 1:2 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)

Tubo	Disolvente	Concentración	Solubilidad	Características
1	HCl	Concentrado	Si	Transparente
2	H_2SO_4	Concentrado	Si	Transparente
3	CH_2O_2	Concentrado	No	Turbio
4	CH_3COOH	Concentrado	No	Turbio
5	HCl	1%	No	Turbio
6	H_2SO_4	1%	No	Turbio
7	CH_2O_2	1%	No	Sedimentado
8	CH_3COOH	1%	No	Turbio
9	H_2O destilada	Concentrado	No	Sedimentado

Tabla 4.8.b. Pruebas de solubilidad, relación 1:5 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)

Tubo	Disolvente	Concentración	Solubilidad	Características
1	HCl	Concentrado	Si	Transparente
2	H_2SO_4	Concentrado	Si	Transparente y cambió a color amarillo
3	CH_2O_2	Concentrado	No	Turbio
4	CH_3COOH	Concentrado	No	Turbio
5	HCl	1%	No	Turbio
6	H_2SO_4	1%	No	Sedimentado
7	CH_2O_2	1%	No	Turbio
8	CH_3COOH	1%	No	Sedimentado
9	H_2O destilada	Concentrado	No	Sedimentado

Tabla 4.8.c. Pruebas de solubilidad, relación 1:7 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)

Tubo	Disolvente	Concentración	Solubilidad	Características
1	HCl	Concentrado	si	Transparente
2	H_2SO_4	Concentrado	Si	Cambió a naranja
3	CH_2O_2	Concentrado	No	Turbio
4	CH_3COOH	Concentrado	No	Turbio
5	HCl	1%	No	Turbio
6	H_2SO_4	1%	No	Sedimentado
7	CH_2O_2	1%	No	Turbio
8	CH_3COOH	1%	No	Turbio
9	H_2O destilada	Concentrado	No	Sedimentado

Tabla 4.8.d. Pruebas de solubilidad, relación 1:10 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)

Tubo	Disolvente	Concentración	Solubilidad	Características
1	HCl	Concentrado	Si	Transparente
2	H_2SO_4	Concentrado	Si	Transparente y cambió a naranja
3	CH_2O_2	Concentrado	No	Turbio
4	CH_3COOH	Concentrado	No	Turbio
5	HCl	1%	No	Turbio
6	H_2SO_4	1%	No	Turbio
7	CH_2O_2	1%	No	Turbio
8	CH_3COOH	1%	No	Turbio
9	H_2O destilada	Concentrado	No	Sedimentado

Tabla 4.8.e. Pruebas de solubilidad, relación 1:20 m/v (harina: disolvente MAC-1:4:1®)

Tubo	Disolvente	Concentración	Solubilidad	Características
1	HCl	Concentrado	Si	Transparente
2	H_2SO_4	Concentrado	Si	Transparente y cambió a naranja
3	CH_2O_2	Concentrado	No	Turbio
4	CH_3COOH	Concentrado	No	Sedimentado
5	HCl	1%	No	Turbio
6	H_2SO_4	1%	No	Sedimentado
7	CH_2O_2	1%	No	Turbio
8	CH_3COOH	1%	No	Turbio y sedimentado
9	H_2O destilada	Concentrado	No	Sedimentado

4.6. Operaciones unitarias para la planta industrial a diseñar

A continuación, se describen los procesos unitarios considerados para el diseño de una planta industrial de acuerdo con la Figura 4.4.a y Cuadro 4.1, cuyos balances de materia se encuentran en el Anexo C. La materia prima de esta planta fueron los residuos del camarón provenientes de plantas empacadoras y exportadoras de camarón sin cabeza del estado de Sinaloa. Tras realizar el descabezado y eliminación de patas y cáscaras (cefalotórax y exoesqueletos), la materia prima es transportada a la planta y recibida en el almacén en un silo de almacenamiento de acero inoxidable. Al comenzar un nuevo lote, los residuos de camarón son pesados en una báscula para llevar un control adecuado de la materia prima que se va a procesar. A la salida del silo de almacenamiento, la materia prima es depositada en una banda transportadora para su lavado (Equipo S-100), el cual es realizado por medio de aspersores colocados en la parte superior de la banda transportadora a través de una malla metálica. El objetivo de la malla es el de eliminar fácilmente el exceso de agua y el material indeseable que ésta arrastre. El tanque que suministra de agua a los aspersores emplea un flujo de 250 kg/h bajo condiciones estándar de presión y temperatura. La banda transportadora, conecta hacia un equipo de molienda (Equipo M-100) en donde ingresa el lote de residuos de camarón con un flujo de 548.05 kg/h y 1,644.15 kg/h de agua (promedio de una relación 1:2 en masa con 2 repeticiones y 2 enjuagues) a 25˚C y a 1 atm. El objetivo es obtener residuos de camarón parcialmente desproteinizados (CPD). La pasta sólida obtenida se hace pasar por un filtro (Equipo F-100) para retener partículas con un tamaño de 117 µm y, de esta forma, separar la parte líquida (agua residual) que contiene caroteno-proteínas (ricas en astaxantina) unidas a proteínas. Esta fase líquida es enviada a un decantador (Equipo DC-200) para llevar a cabo una extracción líquido-líquido, utilizando aceite de pescado y, de esta forma, obtener caroteno-proteínas (ricas en astaxantina) en la corriente F14. La pasta retenida en el tamiz es recuperada manualmente y es secada a 60°C (Equipo D-100) para, finalmente, proceder a su molienda y obtener el polvo (conocido coloquialmente como harina) con un tamaño de partícula de 149 µm con la finalidad de extraer posteriormente a la quitina-quitosana (corriente 13) en el reactor R-100 por lotes o tipo *batch* (por su nombre en inglés).

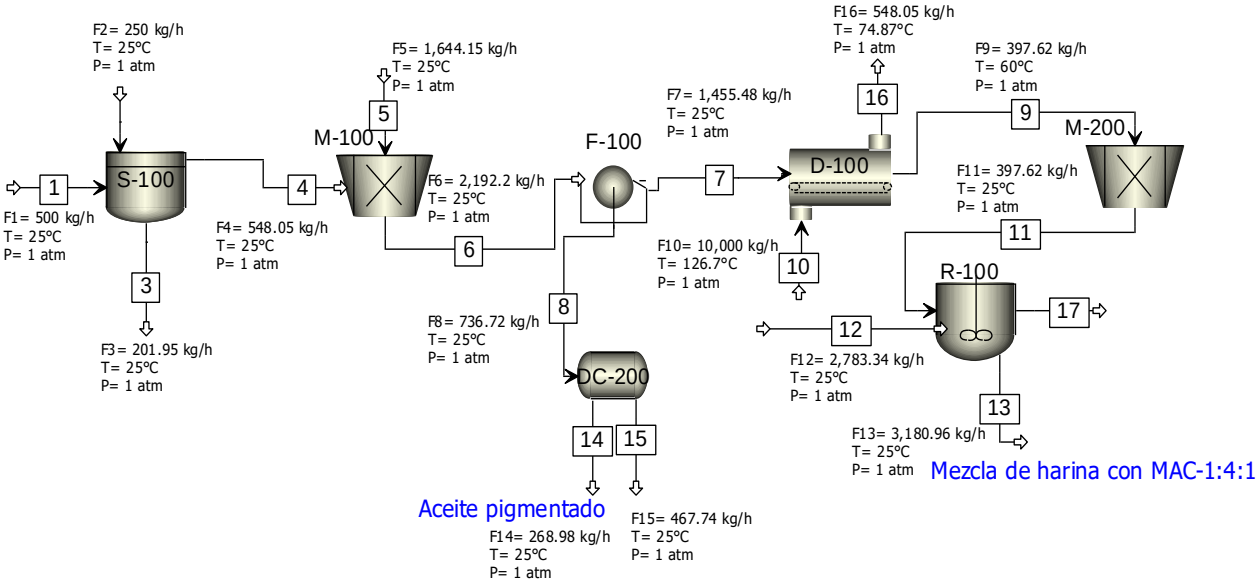


Figura 4.4.a. Simulación del proceso en el software Aspen Plus®

Cuadro 4.1. Descripción de los equipos simulados en Aspen Plus®

Equipo	Descripción
S-100	Silo de almacenamiento de residuos de camarón
M-100	Molienda de residuos de camarón con agua
F-100	Filtrador para separar la pasta del agua residual
D-100	Secador a 60ºC
M-200	Molienda de la pasta seca
DC-200	Decantador para separar el agua residual del aceite de pescado
R-100	Reactor por lotes (*batch*)

La Figura 4.4.b muestra la continuación del proceso de la Figura 4.4.a, la cual muestra una propuesta para realizar los análisis químicos y dimensionar hasta la obtención de la quitina-quitosana seca o seguir la metodología de Flores-Ortega (2008) para la obtención de esponja de quitina (mejorada por Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014).

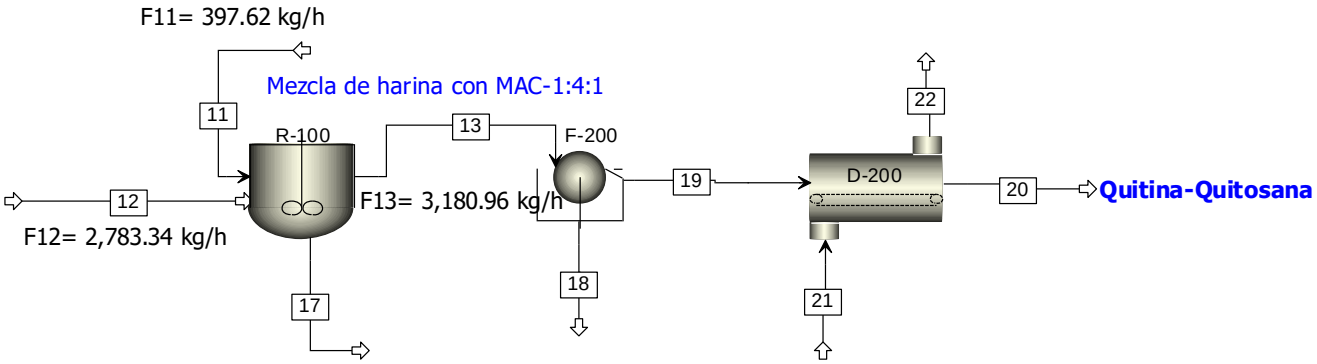


Figura 4.4.b. Continuación del proceso para la obtención de quitina-quitosana seca

4.7. Balances de materia de las operaciones unitarias del proceso a nivel industrial

Los balances de materia se detallan en el Anexo C y en la Tabla 4.9 se presentan las composiciones en fracción masa de cada corriente acordes con la Figura 4.4.a y que fueron ingresados al software Aspen Plus®. Los componentes en Aspen Plus® que fueron ingresados en este paquete fueron los siguientes: H_2O (humedad), ácido glutámico (proteína), carbonato de calcio (cenizas), D-N-Acetilglucosamina (quitina), palmitato de metilo (grasa), alcohol isopropílico, astaxantina (considerando a los pigmentos carotenoides como este pigmento) y $C_{20}H_{30}O_2$ u omega-3 (aceite de pescado).

Tabla 4.9. Composiciones en fracción masa (X_i) de cada corriente ingresada al software Aspen Plus® para la obtención de quitina y pigmentos carotenoides (astaxantina) con aceite de pescado

	Composición (X_i)															
	Corrientes															
Componente/	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**	**F12**	**F13**	**F14**	**F15**	**F16**
Humedad	0.78	1	1	0.8	1	0.83	0.75	0.98	0.08	0.4	0.08	---	0.58	0.009	0.99	0.4573
Proteína	0.11	---	---	0.1	---	0.09	0.06	0.02	0.21	---	0.21	---	0.02	1.00E-05	0	0.0278
Cenizas	0.06	---	---	0.06	---	0.05	0.1	2.00E-05	0.37	---	0.37	---	0.04	1	1.00E-21	0
Quitina	0.04	---	---	0.04	---	0.03	0.09	4.10E-04	0.33	---	0.33	---	0.04	0	6.70E-26	0.0145
Grasa	0.01	---	---	0.01	---	0.01	0.004	2.60E-04	0.013	---	0.013	---	0.0016	1.70E-07	2.30E-10	0.001259
Astaxantina	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	9.80E-07	1.50E-22	---
Aceite de pescado	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.99	4.59E-07	---
Metanol	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.17	0.15	---	---	---
Cloruro de Calcio	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.17	0.15	---	---	---
Aire	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.6	---	---	---	---	---	0.499141

En la Tabla 4.9, se observa que las caroteno-proteínas (ricas en astaxantinas) con una composición de 0.98×10^{-6} en % masa fueron obtenidas de la corriente F14 con un flujo de 268.98 kg/h (Anexo C, Figura C.6) para la extracción con aceite de pescado (Figuras 4.4a,b). Esta corriente viene de la extracción líquido-líquido del equipo decantador (DC-200) al reaprovechar el agua de lavado-molienda que proviene del filtrador (F-100), cuya función fue la de separar la pasta parcialmente desproteinizada, del agua de molienda-lavado. Estos valores determinados por Aspen Plus® calculan que la producción de caroteno-proteínas (ricas en astaxantinas) es de 2.12×10^{-4} kg h^{-1}, obteniendo 0.62 kg de ellas medidas como astaxantina anualmente.

La producción de quitina en solución con el disolvente MAC-1:4:1© saliente de la corriente F13 con una fracción masa de 0.04 (Figuras 4.4a,b) es de 129.58 kg/h (Figura C.7), por lo que al año se tendría una producción de 378,373.6 kg. De acuerdo con esta solución obtenida y que no se trata de una quitina pura sino que tiene sales y algo de aceite residual que serviría como aditivo plastificante para mejorar la textura, se pueden aprovechar los componentes con los que cuenta para espumarla y elaborar bioesponjas de quitina para su uso en materiales biodegradables (Flores-Ortega, 2008; Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014; Tomás-Reyes, 2015).

4.8. Análisis de costos en Aspen Plus® para la obtención de caroteno-proteínas (ricas en astaxantina)

En la Tabla 4.10 se muestra el costo de capital total en dólares estadounidenses (USD) para cada equipo calculado por Aspen Plus®, el cual depende del flujo, componentes, costo de operación, costo del equipo, costo de instalación y costo de mantenimiento, cuya suma es de $10,895,540.00 USD. Debido a que el costo es de más de 5 millones de dólares, el tiempo de construcción de la planta es de 18 a 42 meses (Perry y Chilton, 1982). En la Tablas 4.11 se muestra el costo de algunos equipos calculados por Aspen Plus®. En las Tablas 4.12 y 4.13, se estima el costo de venta anual del aceite de pescado con contenido de caroteno-proteínas de $3,734,531.60 USD/año, partiendo de un flujo 68,561.60 kg/año, considerando que, como ocurre con los productos a la venta para las personas, se vende en volumen (ver Figura 4.1b).

Tabla 4.10. Resultados del costo de capital total para cada equipo en Aspen Plus®, involucrados en el proceso

Equipo	Costo de capital total (USD)
Silo de almacenamiento (S-100)	1,618,970.00
Molino (M-100)	1,386,380.00
Filtrador (F-100)	1,386,380.00
Secador (D-100)	1,455,860.00
Molino (M-200)	1,386,380.00
Decantador (DC-200)	1,727,310.00
Reactor batch (R-100)	1,934,260.00
Total	**10,895,540.00**

Tabla 4.11. Costo de los equipos calculados por Aspen Plus®

Equipo	Costo del equipo (USD)
Silo de almacenamiento (S-100)	17,900.00
Secador (D-100)	10,300.00
Decantador (DC-200)	15,700.00
Reactor *batch* (R-100)	57,700.00

Tabla 4.12. Flujos de aceite de pescado requerido y aceite de pescado obtenido con contenido de caroteno-proteínas

Compuesto	kg//hora	kg/8 horas	kg/año
Aceite de pescado requerido en F8	245.5	1,964	716,860
Aceite de pescado conteniendo caroteno-proteínas obtenido en F14	268.98	2,151.84	785,421.6
Diferencia (aceite pigmentado)	23.48	187.84	**68,561.60**

El retorno de la inversión, *ROI*, (*Return on Investment*, por sus siglas en inglés), es una medida de rentabilidad y se define como la relación entre la ganancia neta o ganancia bruta

anual y la inversión de capital total; se expresa como una fracción o porcentaje por año (Peters y Timmerhaus, 1991).

$$ROI = \frac{Ganancia\ bruta}{Inversión\ de\ capital\ total}\frac{\$3{,}734{,}531.60}{\$10{,}895{,}540.00}(100\%) = 34.27\%$$

Se estima que el costo de venta anual del aceite de pescado conteniendo caroteno-proteínas podría recuperar la inversión de capital ($10,895,540.00 USD) en 2.9 años, debido a que por año se recupera 34.27% de la inversión total, por lo que el proceso es económicamente viable.

Esta producción de 68,561.60 kg/año de aceite pigmentado muestra la ganancia total de flujo de aceite de pescado con caroteno-proteínas. El aceite con dichas propiedades puede ser comercializado para consumo humano debido a su valor nutricional al encontrarse pigmentos carotenoides como las astaxantinas. El costo de venta anual se muestra en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Cálculo del costo de venta anual de aceite de pescado con caroteno-proteínas

***Costo de aceite de pescado comercial por 1 kg (MNX)**	**Masa anual total de de aceite de pescado con caroteno-proteínas (aceite pigmentado)**	**Costo de venta anual de aceite de pescado con caroteno-proteínas (MNX)**	**Costo de venta anual de aceite de pescado con caroteno-proteínas (**USD)**
$1,079.59	68,561.60	$74,018,417.17	**$3,734,531.60**

**Precio de 0.49 kg de aceite de pescado marca Lysi – Omega 3. Consultado el 28 de junio, 2021*en: *https://www.amazon.com.mx/Lysi-Omega-Aceite-Pescado-Sabor/dp/B07F8GDR6N/ref=asc_df_B07F8GDR6N/?tag=gledskshopmx-20&linkCode=df0&hvadid=360521739070&hvpos=&hvnetw=g&hvrand=18316101375386674776&hvpone=&hvptwo=&hvqmt=&hvdev=c&hvdvcmdl=&hvlocint=&hvlocphy=1010043&hvtargid=pla-790065490683&psc=1*

*** Tipo de cambio de pesos a dólares estadounidenses (28 de junio, 2021) es de $19.82*

4.9. Requerimiento de agua en el proceso

Las corrientes F2 y F5 de la Figura 4.4.a, suministran agua al lavador de residuos de camarón y al equipo de molienda de residuos de camarón, respectivamente, por lo que se utilizó el programa Aspen HYSYS V10 con el paquete termodinámico para agua en estado líquido "ASME Steam".

En la Figura 4.5, los datos ingresados a Aspen HYSYS V10 de los flujos de las corrientes F2 y F5 (Figura 4.4.a) fueron de 250 y 1,644.15 kg/h, respectivamente.

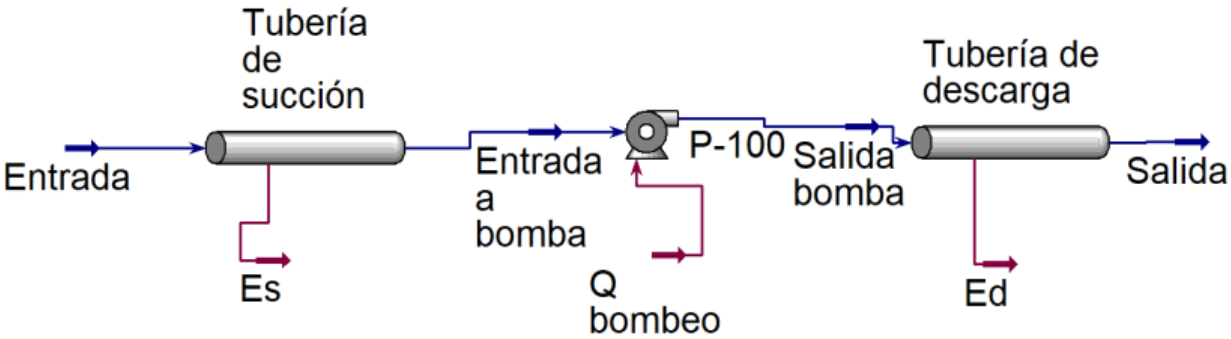


Figura 4.5. Diagrama de simulación en Aspen HYSYS® para el requerimiento de agua de las líneas 3 y 12. Donde: Es = Energía de succión, Ed =Energía de descarga y Q bombeo = calor requerido para el bombeo

Todas las líneas se programaron en la entrada a 20°C y 19.62 kPa (presión hidrostática calculada con $P_h = \rho g h$). Las tuberías seleccionadas son consideradas de acero estándar con un diámetro nominal de 50 mm y de cédula 40. Así mismo, no hubo suministro de energía en las tuberías de succión y descarga, por lo que: Es = 0 kJ/h y Ed = 0 kJ/h. La presión de salida en la línea F2 es considerada de 100 kPa debido a la presión común que se utiliza en aspersores (Köhler et al., 2015), mientras que la presión de salida de la línea F5 es de 300 kPa, ya que se considera la presión promedio a la que llega el agua a un hogar (Sunday Times, 2019). Los resultados se muestran en la Tabla 4.14, en donde la presión de bombeo y la presión de salida hacen que el fluido pierda energía por el rozamiento continuo con la tubería y por la fricción que ocurre en la conducción, lo cual conlleva a pérdidas de carga o caídas de presión; en este caso, para la línea F2 es de 19.6 kPa y para la línea F5 es de 19.8 kPa. Con la potencia requerida de la bomba (valor estimado con Aspen HYSYS

V10), es posible calcular el costo de energía en pesos mexicanos ($MNX) por año para el requerimiento de agua, siendo la línea 5, el costo más alto (41.44 USD/año), debido a que el caudal de agua requerido es más grande. Finalmente, el costo total calculado para el requerimiento energético en el bombeo de agua de las líneas F2 y F5 es de 43.71 USD/año.

Tabla 4.14. Resultados del proceso de simulación en Aspen HYSYS V10 en el requerimiento de agua

Línea	Presión de bombeo (kPa)	Presión de salida (kPa)	Caída de Presión (kPa)	Potencia de la bomba (kW/h)	Costo *$/año	Costo energético para bombear agua **USD/año
F2	119.6	100	19.6	0.0106	45.13	2.25
F5	319.8	300	19.8	0.1944	827.68	41.44
TOTAL				0.205	**872.81**	**43.71**

**Tarifa CFE (2021): $1.4581 MNX kilowatts-hora en el estado de Sinaloa, Tarifa DIST, horario Punta*
*** El tipo de cambio de pesos a dólares americanos fue de $19.97 (22 de enero, 2021)*

Con esta información obtenida de manera teórico-experimental y considerando el objetivo general de esta tesis, en el siguiente capítulo se presentan las conclusiones de esta investigación.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

Con base en el objetivo general de la investigación el cual fue el de reaprovechar de los crustáceos los principales componentes de interés económico como la quitina y las caroteno-proteínas conteniendo astaxantinas en los pigmentos carotenoides para la obtención de biomateriales para la industria química y de proceso tomando como ejemplo a los camarones, se tienen las siguientes conclusiones:

- Se diseñó una metodología integral que unificó todo el proceso de obtención de los subproductos con alto valor agregado, partiendo de cefalotórax y exoesqueletos de un crustáceo, el camarón
- Los porcentajes de humedad, proteína, cenizas, quitina y grasa, fueron diferentes a los reportados por Flores-Ortega (2008), cuya metodología fue tomada como base; esto se debe a las variedades de residuos que fueron donados para esta investigación
- El rendimiento promedio de pigmentos carotenoides en aceite de pescado fue de 18.4 $\mu g\ mL^{-1}$ con una relación 2:1 (agua de molienda-lavado:aceite de pescado), apto para consumo humano y con la ventaja de utilizar un método ecológico para su extracción
- Considerando el rendimiento obtenido en el laboratorio se simularon con el programa Aspen Plus® las diferentes etapas y se calcularon los costos de venta de aceite de pescado con el valor agregado de contener caroteno-proteínas de $3,734,531.60 USD/año, partiendo de un flujo 68,561.60 kg/año
- El proceso experimental a nivel laboratorio y dimensionado teóricamente a nivel industrial, se basó en los preceptos de la química verde. Con ello, se propuso la reducción de la generación de residuos, descartando el uso de métodos de extracción con ácidos y bases fuertes y reutilizando un agua residual con alto

contenido de pigmentos carotenoides y proteínas formando los complejos carotenoproteicos

- Se estima que el costo de venta anual del aceite de pescado conteniendo caroteno-proteínas como un valor agregado podría recuperar la inversión de capital ($10,895,540.00 USD) en 2.9 años, por lo que el proceso es viable
- Mediante los análisis químicos, se demostró que se obtuvo quitina que, justamente por contener sales de calcio y trazas de aceite de pescado, tiene propiedades favorables para la elaboración de bioesponjas de quitina (Flores-Ortega, 2008) que pueden usarse en cartuchos para cromatografía (Borja-Urzola et al., 2021) o para producir esponjas estables para la industria alimentaria (Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014; Tomás-Reyes, 2015), cuya producción al año es de 378,373 kg, siendo un valor razonable para satisfacer la demanda de un posible sustituto de poliestireno en el sector de comida rápida y los cartuchos que son tan costosos por provenir de firmas extranjeras.

5.2. RECOMENDACIONES

De acuerdo con la investigación realizada, se recomienda continuarla sobre las siguientes líneas:

Probar el proceso cambiando el orden de las operaciones unitarias con objeto de verificar la bondad de los productos quitinosos acompañados del aceite residual de la separación de las caroteno-proteínas, ya que éste es el producto de mayor valor agregado.

Corroborar si ese aceite residual que queda con la pasta de quitina puede actuar como un plastificante mejorando las características del biopolímero quitina-quitosana para sus diferentes usos.

Diseñar un proceso completo para obtener productos terminados con la quitina-quitosana y los pigmentos carotenoides para producir bioesponjas de quitina y cápsulas

para complementos alimenticios, ya sea para las granjas camaronícolas o para las personas.

Determinar los parámetros cinéticos de la reacción de desacetilación de la quitina como la constante de velocidad y energía de activación para su simulación en un reactor por lotes o de tipo *batch* (por su nombre en inglés) y, con ello, calcular de manera más certera la conversión de quitina a quitosana a nivel industrial.

Calcular la densidad y viscosidad de las corrientes en cada operación unitaria especialmente las de los productos obtenidos para mejorar el diseño de los equipos industriales.

ANEXOS

Anexo A. Análisis químicos realizados

- Determinación de humedad (método por secado en estufa) (Kirk et al., 1996)

Pesar de 2 a 3 g de la muestra en un crisol (previamente pesado después de tenerlo a una masa constante durante 2 horas a 130°C aproximadamente). Secar la muestra 2 horas en la estufa de 100-110°C. Retirar de la estufa, tapar y dejar enfriar en el desecador. Finalmente pesar hasta que haya un equilibrio con la temperatura ambiente y repetir hasta una masa constante y calcular el porcentaje de humedad, reportándolo como pérdida por secado a 100-110°C.

- Determinación de cenizas totales (calcinación) (Kirk et al., 1996)

Pesar de 3 a 5 g de muestra en un crisol (la muestra no debe sobrepasar la mitad del crisol) previamente pesado, después de estar a masa constante aproximadamente 2 horas en una mufla a 600°C. Calcinar la muestra, primero con un mechero en la campana hasta que no se desprendan humos y después meter a la mufla durante 2 horas, cuidando que la temperatura no pase de 550°C. Si es necesario, repetir la operación anterior hasta conseguir unas cenizas blancas o ligeramente grises, homogéneas. Finalmente, enfriar en desecador y pesar.

- Determinación de grasa (Método de Soxhlet) (James, 1999)

Colocar a masa constante un matraz bola de fondo plano con perlas de ebullición en la estufa a 100°C, aproximadamente 2 horas. Pesar de 4 a 5 g de muestra sobre un papel, enrollarlo y colocarlo en un cartucho de celulosa, tapar con un algodón, procurando no apretar el algodón con la muestra. Posteriormente, colocar el cartucho en el extractor y conectar el matraz al extractor, en que se debe encontrar el cartucho de la muestra y éste al refrigerante. Es importante no poner grasa en las juntas. Agregar dos cargas del disolvente, éter etílico, por el refrigerante y calentar el matraz en una parrilla a masa constante. Para verificar que se ha extraído toda la grasa, dejar caer una gota de la descarga sobre papel filtro, al evaporarse el disolvente no debe dejar residuo de grasa. Una vez que se extraiga

toda la grasa, quitar el cartucho con la muestra desengrasada, seguir calentando hasta que se elimine lo más posible del disolvente, recuperándolo antes de que se descargue. Quitar el matraz y secar el extracto en una estufa a 100°C por 30 min, enfriar y pesar.

- Determinación de proteína cruda (método Kjeldahl) (AOAC, 1970)

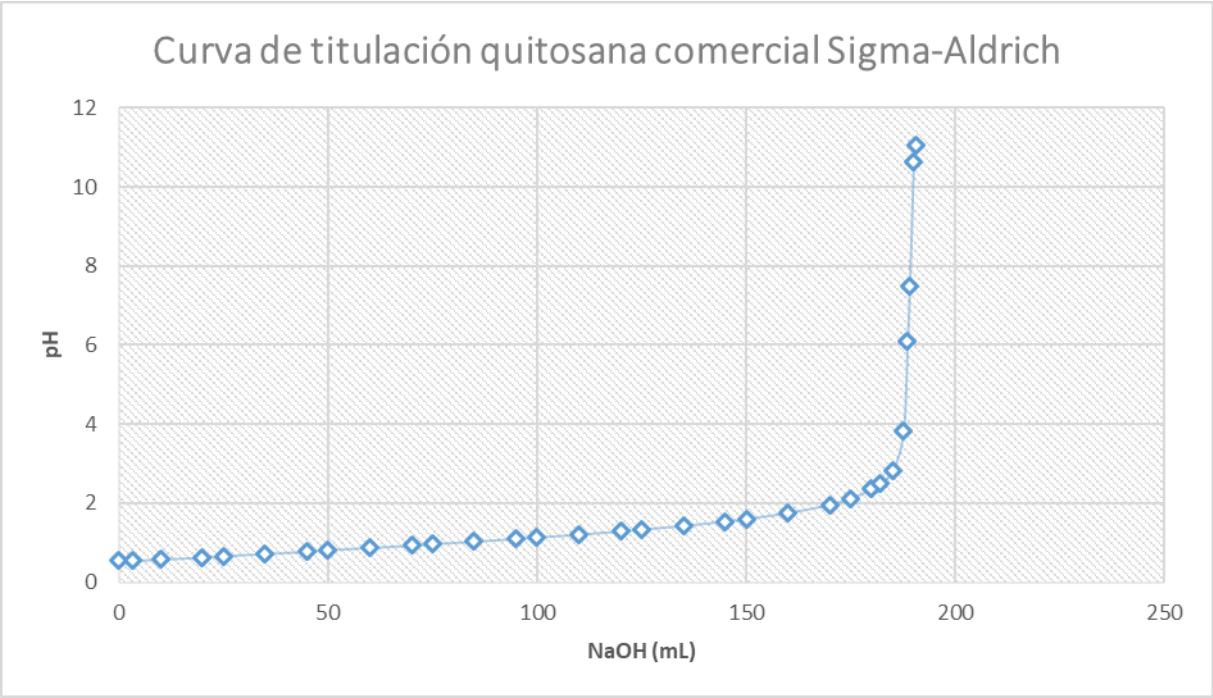
Pesar de 0.1-0.2 g de muestra e introducir en un tubo de Kjeldahl, agregar 0.15 g de sulfato de cobre pentahidratado, 2.5 g de sulfato de potasio o sulfato de sodio y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (no colocar el papel). Encender el aparato y precalentar a la temperatura de 360°C. Colocar los tubos en el portatubos del equipo Kjeldahl y colocarlo en el bloque de calentamiento. Poner la unidad de evacuación de gases con las juntas colocadas sobre los tubos de digestión. Accionar la trampa de succión de gases antes de que se estos se produzcan. Calentar hasta total descomposición de la materia orgánica (hasta que el líquido quede transparente, con una coloración azul verdosa). Una vez finalizada la digestión, sin retirar la unidad de evacuación de gases, colgar el portatubos para enfriar. Después del enfriamiento, terminar la digestión con la tecla "stop" y desconectar la trampa. En un matraz Erlenmeyer de 250mL adicionar (según se indique) 50 mL de HCl 0.1N y unas gotas de indicador rojo de metilo al 1% o bien 50 mL de ácido bórico 4% con indicadores (fenolftaleína 0.035%, rojo de metilo 6.6%, verde de bromocresol 3.3%). Conectar el aparato de destilación y esperar unos instantes para que se genere vapor. Colocar el tubo de digestión con la muestra diluida y las sales disueltas en un volumen no mayor de 10 mL de agua destilada, en el aparato de destilación cuidando de introducir la alargadera hasta el fondo de la solución. Presionar el botón blanco para adicionar sosa al 36% (hasta 40 mL aproximadamente). Colocar la palanca de vapor en posición "ON" hasta alcanzar un volumen de destilado en el matraz Erlenmeyer de 100-150 mL. Es necesario lavar la alargadera con agua destilada y recoger el agua de lavado sobre el destilado. Una vez finalizada la destilación, regresar la palanca de vapor a la posición original. Titular el exceso de ácido (en el caso de recibir el destilado en HCl 0.1 N) con una solución de NaOH 0.1 N. En el caso de recibir con ácido bórico, con una solución de HCl 0.1 N. Calcular el % de proteína considerando las reacciones que se llevan a cabo.

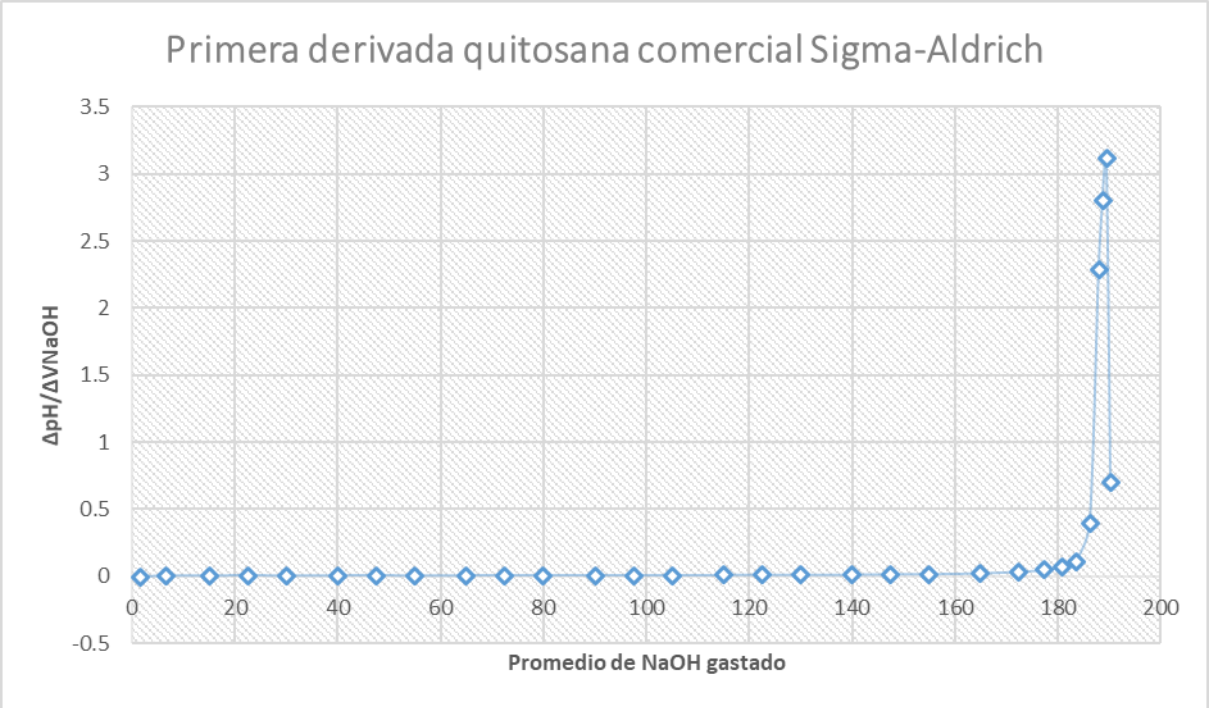
Determinación de quitina (método de Black y Schwartz, 1950)

Pesar 2 g de desechos de camarón, añadir 50 mL de HCl 1 N y calentar a 100°C durante una hora. Posteriormente, filtrar a través de un crisol Gooch y lavar con agua hirviendo hasta la neutralidad. Regresar el residuo al recipiente original con 100 mL de NaOH al 5% en un baño de vapor durante una hora. Filtrar el residuo en un crisol Gooch, lavar con agua hirviendo y finalmente lavar 2 veces con 15 mL de acetona. Secar el crisol Gooch con su contenido hasta masa constante a 110°C, pesar y calcinar en la mufla a 550°C durante 2 horas. La diferencia de masa es la masa de quitina.

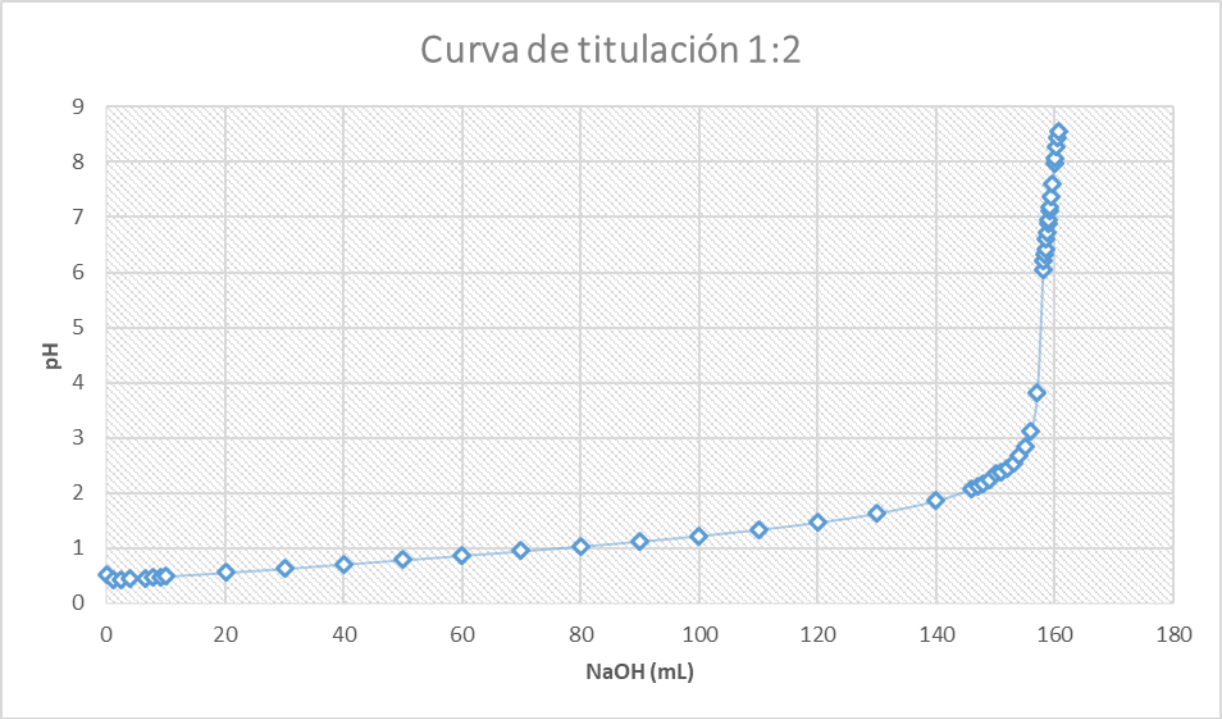
Anexo B. Grado de desacetilación y primera derivada

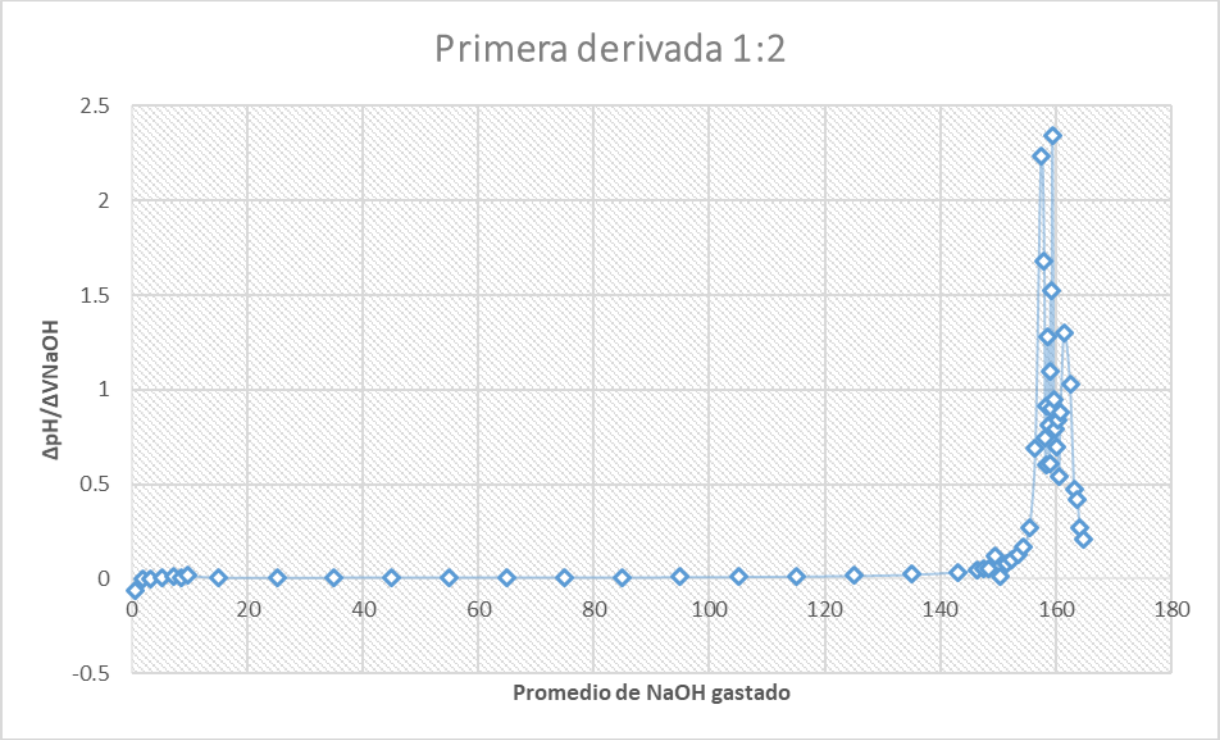
Grado de desacetilación de la muestra de quitosana comercial Sigma-Aldrich



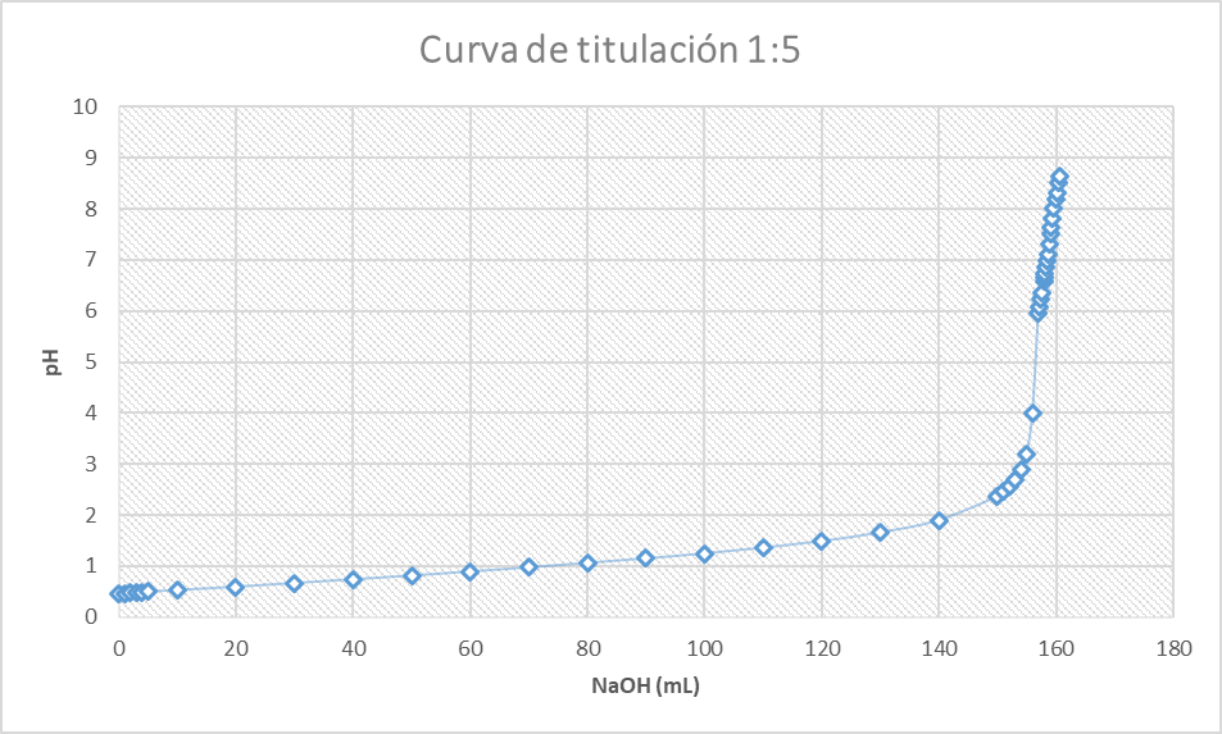


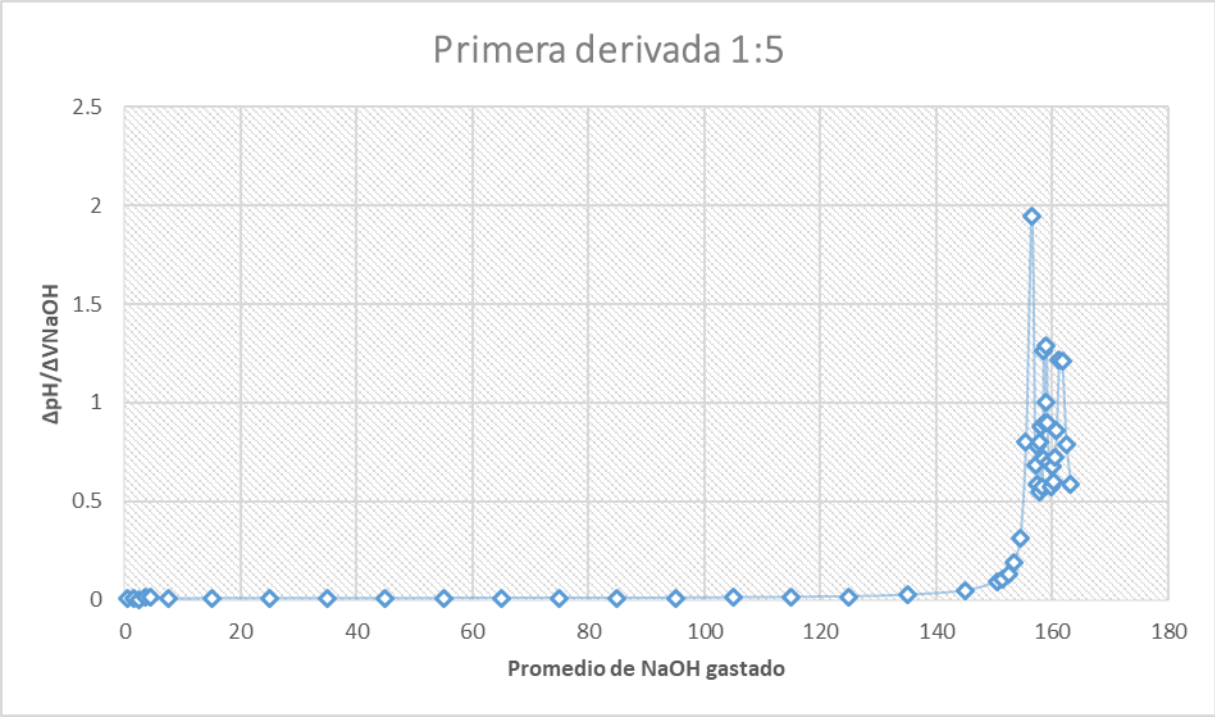
Grado de desacetilación de la muestra 1:2



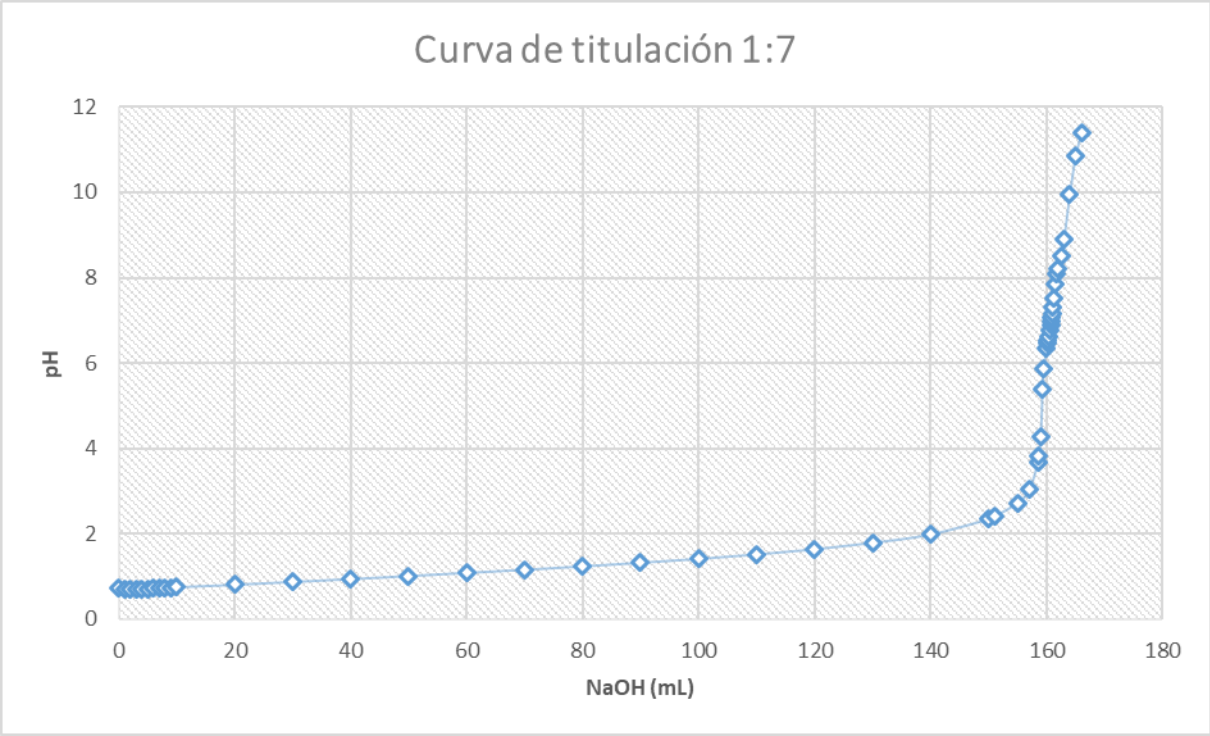


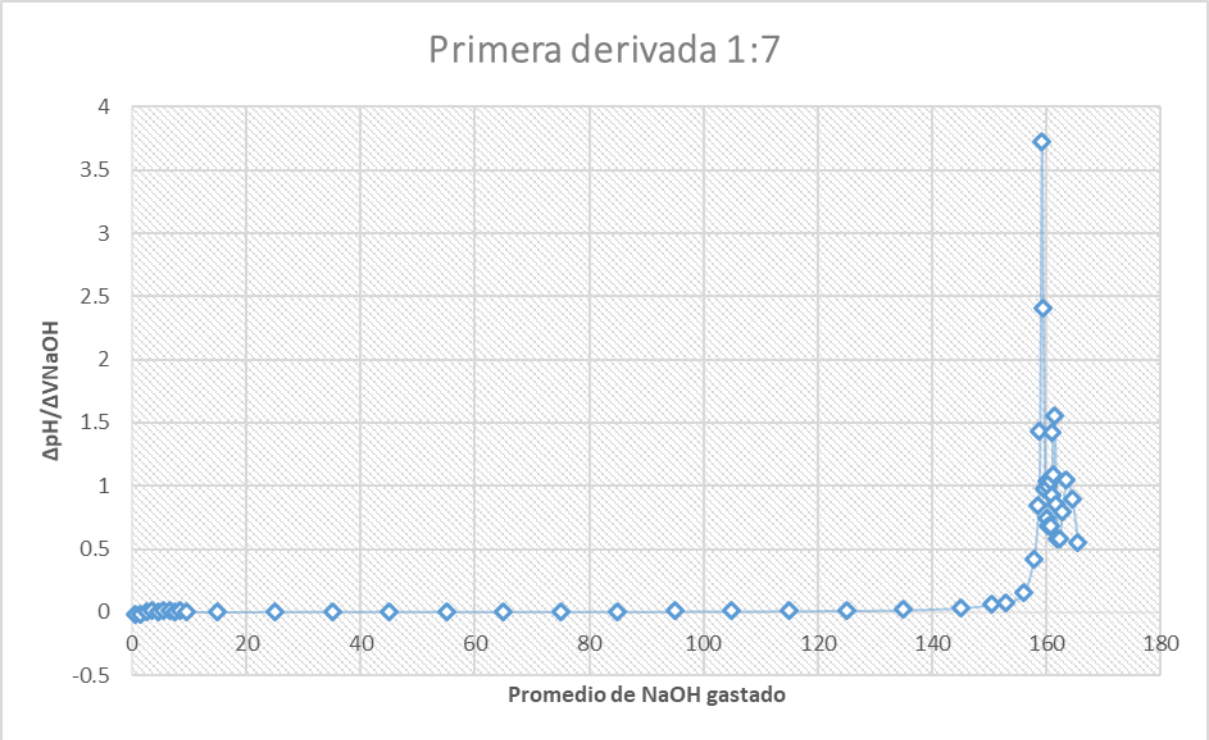
Grado de desacetilación de la muestra 1:5



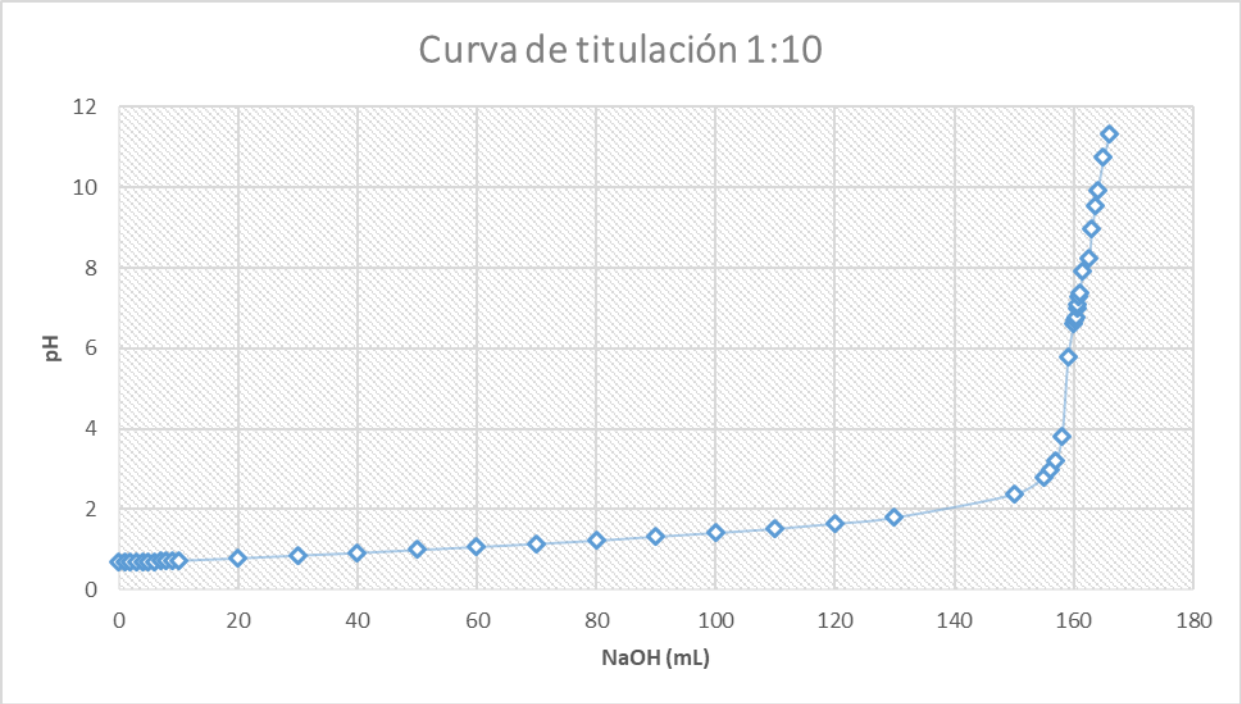


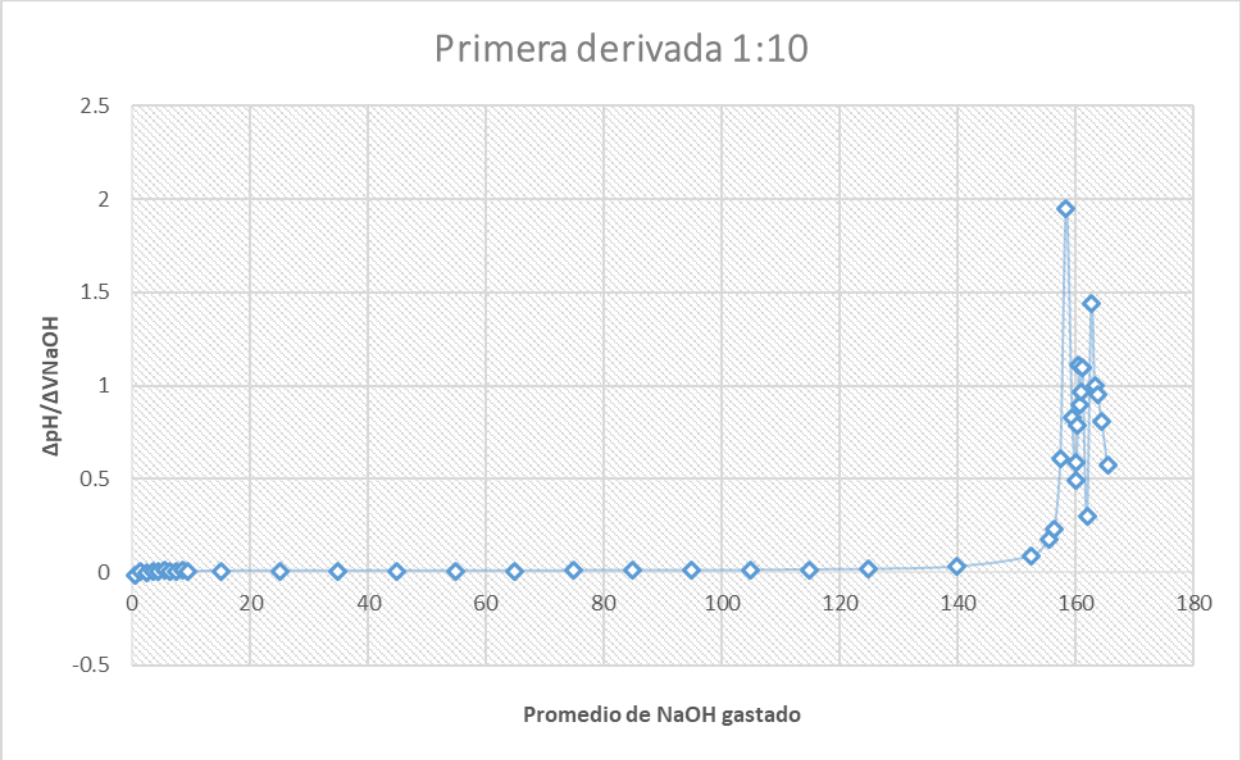
Grado de desacetilación de la muestra 1:7



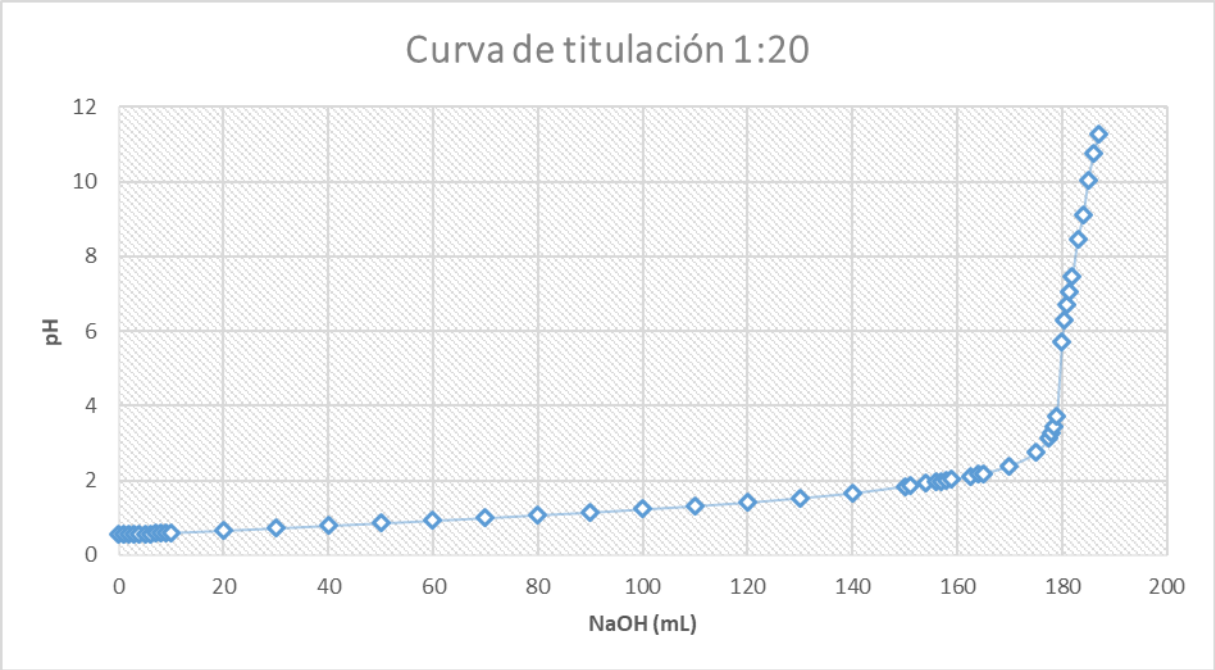


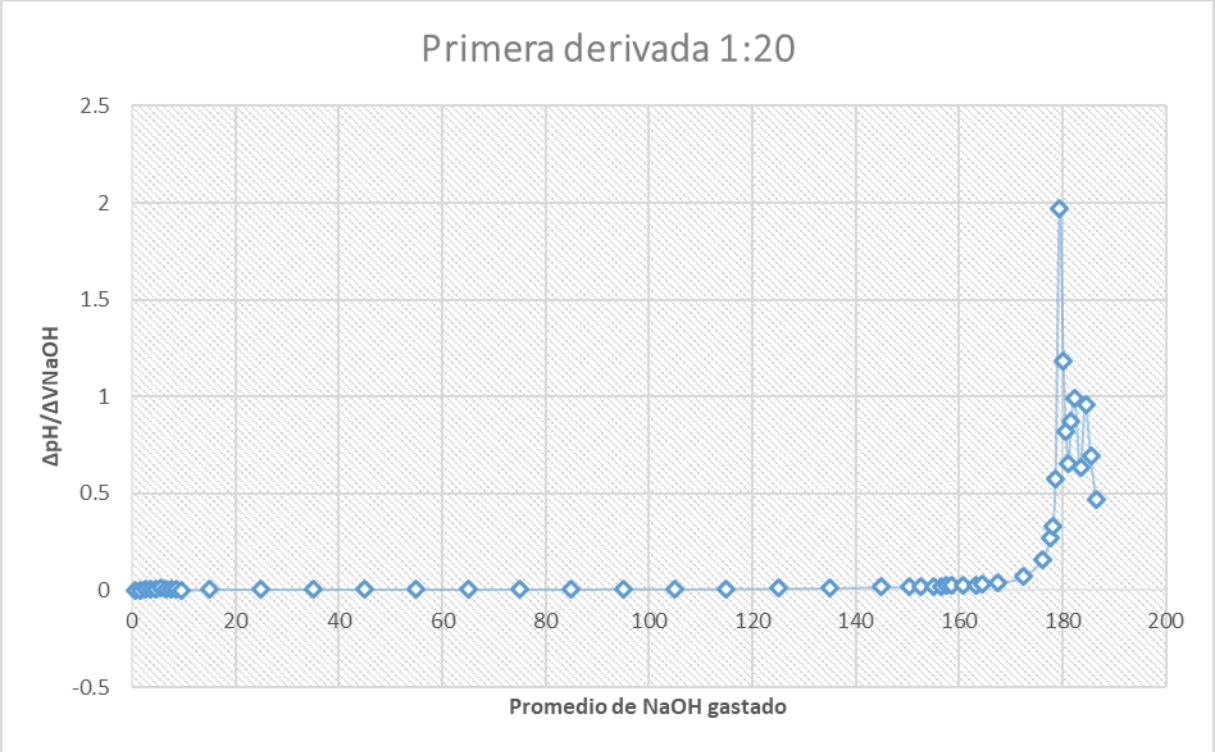
Grado de desacetilación de la muestra 1:10





Grado de desacetilación de la muestra 1:20





Anexo C. Balances de materia

Los balances en las operaciones unitarias que a continuación se presentan, están acordes con las corrientes y equipos de la Figura 4.4.a.

Como primer paso, se partió de la composición de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón, CC, frescos, donde se realizaron los análisis químicos siguientes:

Análisis químicos	%
Proteínas	42.87
Cenizas	24.4
Quitina	15.16
Grasa	3.55
SUMA:	85.98

Reajustando las composiciones de los residuos de camarón, RC, frescos a un 100% (base seca):

$$Reajuste\ del\ \%\ RC\ fresco = \frac{(\%\ análisis\ químico)(100\%)}{85.98\%}$$

Análisis químicos	%
Proteínas	49.86
Cenizas	28.38
Quitina	17.63
Grasa	4.13
SUMA:	100.00

Basado en un 100% considerando humedad:

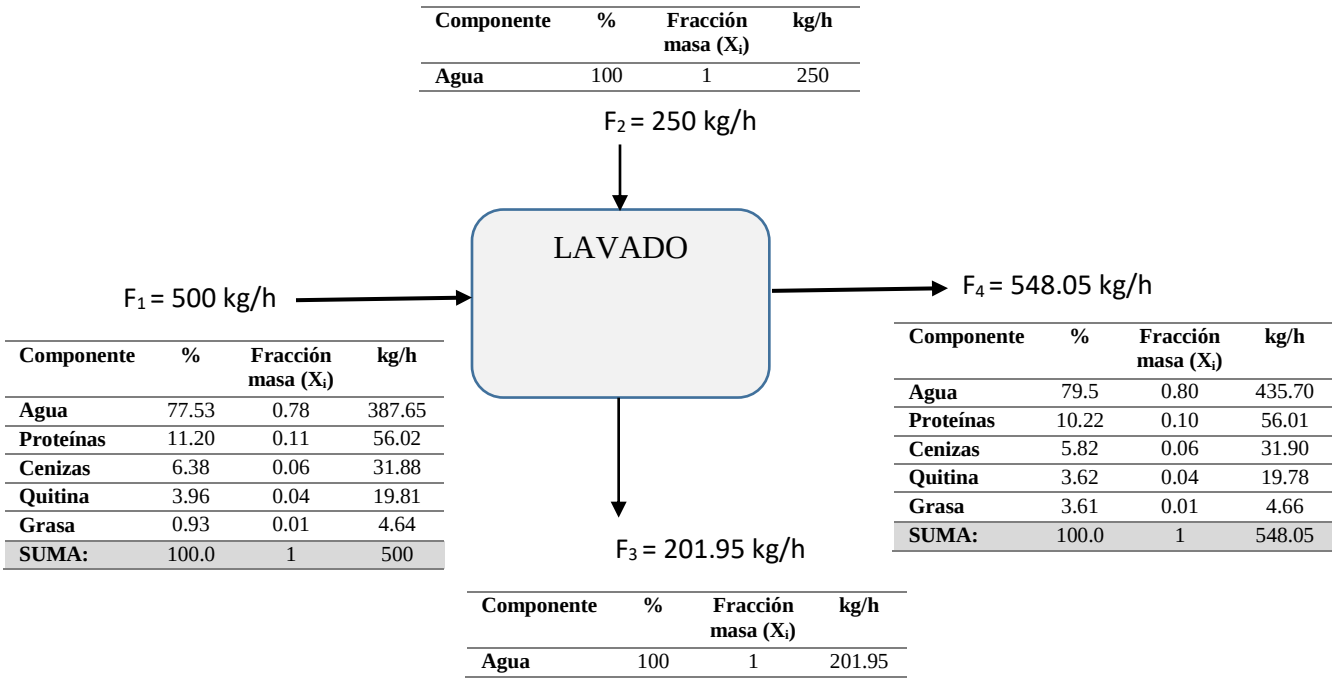
$$Reajuste\ considerando\ humedad = \frac{(100 - 77.53)(Reajuste\ al\ 100\%)}{100}$$

Análisis químicos	%
Agua	77.53
Proteínas	11.20
Cenizas	6.38
Quitina	3.96
Grasa	0.93
SUMA:	100.0

Este último reajuste se considera para el balance de materia.

Operación unitaria de "Lavado"

En la operación unitaria de lavado se ingresa un flujo conocido F_1 de 500 kg/h que contiene los residuos de camarón y son lavados con agua de la llave con un flujo conocido F_2 de 250 kg/h, por lo que es necesario calcular los flujos de salida F_3 y F_4 (Figura 4.4.a). Las composiciones a la entrada son conocidas a partir de los análisis químicos mencionados anteriormente y para la salida solamente se reajustan los valores.



Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	100	1	250

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	77.53	0.78	387.65
Proteínas	11.20	0.11	56.02
Cenizas	6.38	0.06	31.88
Quitina	3.96	0.04	19.81
Grasa	0.93	0.01	4.64
SUMA:	100.0	1	500

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	79.5	0.80	435.70
Proteínas	10.22	0.10	56.01
Cenizas	5.82	0.06	31.90
Quitina	3.62	0.04	19.78
Grasa	3.61	0.01	4.66
SUMA:	100.0	1	548.05

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	100	1	201.95

Figura C.1. Operación unitaria de lavado de los residuos de camarón en cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

Cálculo de las composiciones en F_4:

Debido a que la determinación de humedad después del lavado de los residuos de camarón fue de 79.5% y el resto de composiciones permanecieron constantes, se reajustaron las composiciones en F_4 como sigue:

$$\%\ Componente\ en\ F_4 = \frac{(100 - 79.5)(reajuste\ del\ \%\ \ RC\ fresco)}{100}$$

Balance total y balance por componente:

Balance Total: $F_1 + F_2 = F_3 + F_4$ Ec. (1)

Balance por componente (Agua): $0.7753F_1 + F_2 = F_3 + 0.795F_4$ Ec. (2)

Despejando F_3 de Ec. (1) y sustituyendo en Ec. (2):

$F_3 = F_1 + F_2 – F_4$

$0.7753F_1 + F_2 = F_1 + F_2 – F_4 + 0.795F_4$

Resolviendo algebraicamente y sustituyendo F_1 = 500 kg/h y F_2 = 250 kg/h se obtiene F_4:

F_4 = 548.05 kg/h

Si $F_3 = F_1 + F_2 – F_4$, se sustituyen los valores ya conocidos de F_1, F_2 y F_4, de manera que:

F_3 = 201.95 kg/h

<u>Operación unitaria de "1ª Molienda"</u>

En un molino se ingresa la corriente F_4 correspondiente a los residuos de camarón lavados (operación unitaria de lavado) junto con agua en una relación 1:2 m/v (repetición de 2 veces) más una parte de agua para enjuagar una vez más en una relación 1:1 m/v, por lo que:

$F_6 = F_4 + F_5$ = 548.05 kg/h + 2(548.05 kg/h) + 548.05 kg/h = 2192.2 kg/h

La humedad adquirida de la pasta formada fue de 82.5 kg/h en la corriente F_6, por lo que hay un reajuste considerando que no hay cambio en la composición de los componentes:

$$\%\ Componente\ en\ F_6 = \frac{(100 - 82.5)(reajuste\ del\ \%\ \ RC\ fresco)}{100}$$

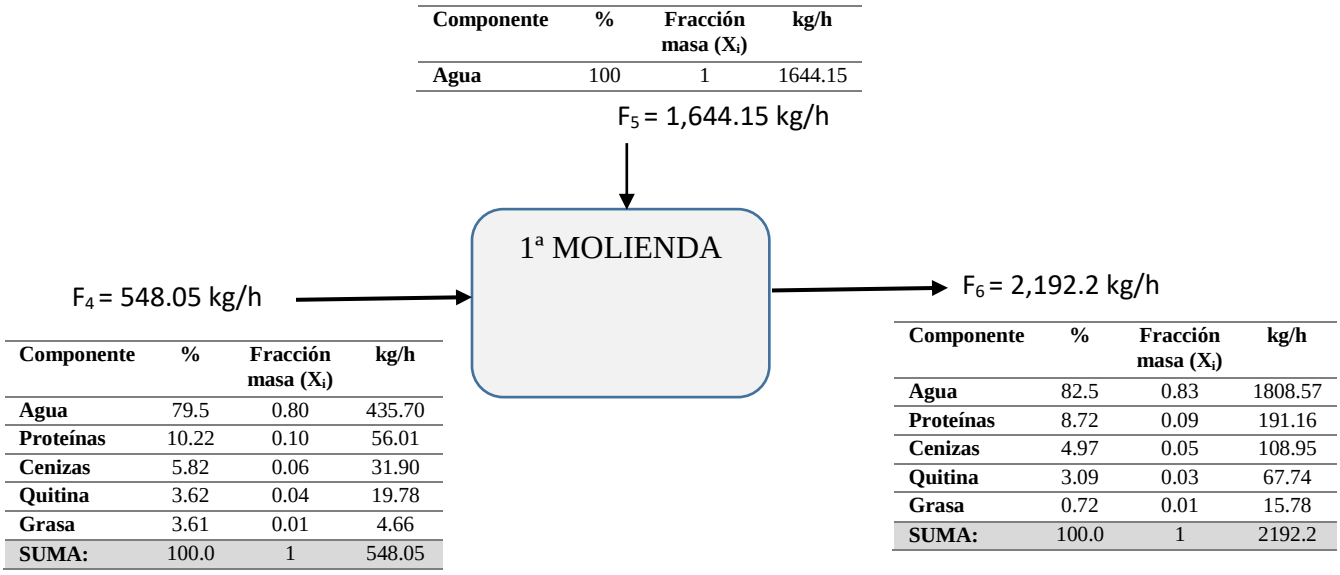


Figura C.2. Operación unitaria de molienda de los residuos de camarón en cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

<u>Operación unitaria de "separación líquido-sólido"</u>

Al retomarse la corriente F_6 de la operación unitaria de molienda y las composiciones porcentuales de la corriente F_7 fueron determinadas por análisis químicos siendo las siguientes:

Análisis químicos	%
Proteínas	18.73
Cenizas	32.91
Quitina	28.73
Grasa	1.18
SUMA:	81.55

Reajustando las composiciones de los residuos de camarón tamizados a un 100%:

$$Reajuste\ del\ \%\ RC\ tamizado = \frac{(\%\ análisis\ químico)(100\%)}{81.55\%}$$

Análisis químicos	%
Proteínas	22.97
Cenizas	40.35
Quitina	35.23
Grasa	1.45
SUMA:	100.00

Basado en un 100% considerando la humedad de 74.73%:

$$Reajuste\ considerando\ humedad = \frac{(100 - 74.73)(Reajuste\ al\ 100\%)}{100}$$

Con el reajuste, las composiciones en F_7 son:

Análisis químicos	%
Agua	74.73
Proteínas	5.80
Cenizas	10.20
Quitina	8.90
Grasa	0.37
SUMA:	100.0

Composiciones en F_8:

Proteína: Hubo una reducción de 42.87% de los RC fresco a 18.73% en el CPD, por lo que la diferencia se encuentra en el efluente líquido de lavado residual, por lo tanto:

% Proteína en F_8 = (42.87 – 18.73)% = 24.14%

El agua de molienda-lavado fue analizado químicamente obteniendo las siguientes composiciones porcentuales:

Análisis químicos	%
Proteínas	24.14
Cenizas	0.0208
Quitina	0.4780
Grasa	0.3017
SUMA:	24.9405

Reajustando las composiciones del agua de molienda-lavado a un 100%:

$$Reajuste\ del\ \%\ del\ efluente\ líquido\ de\ lavado = \frac{(\%\ análisis\ químico)(100\%)}{24.9405\%}$$

Análisis químicos	%
Proteínas	96.79
Cenizas	0.08
Quitina	1.92
Grasa	1.21
SUMA:	100.00

Basado en un 100% considerando la humedad determinada de 97.85%:

$$Reajuste\ considerando\ humedad = \frac{(100 - 97.85)(Reajuste\ al\ 100\%)}{100}$$

Con el reajuste, las composiciones en F_8 quedan de la siguiente manera:

Análisis químicos	%
Agua	97.85
Proteínas	2.081
Cenizas	0.002
Quitina	0.041
Grasa	0.026
SUMA:	100.0

Balance total y balance por componente:

Balance Total: $F_6 = F_7 + F_8$ Ec. (3)

Balance por componente (Agua): $0.825F_6 = 0.7473F_7 + 0.9785F_8$ Ec. (4)

Despejando F_7 y sustituyendo en Ec. (4):

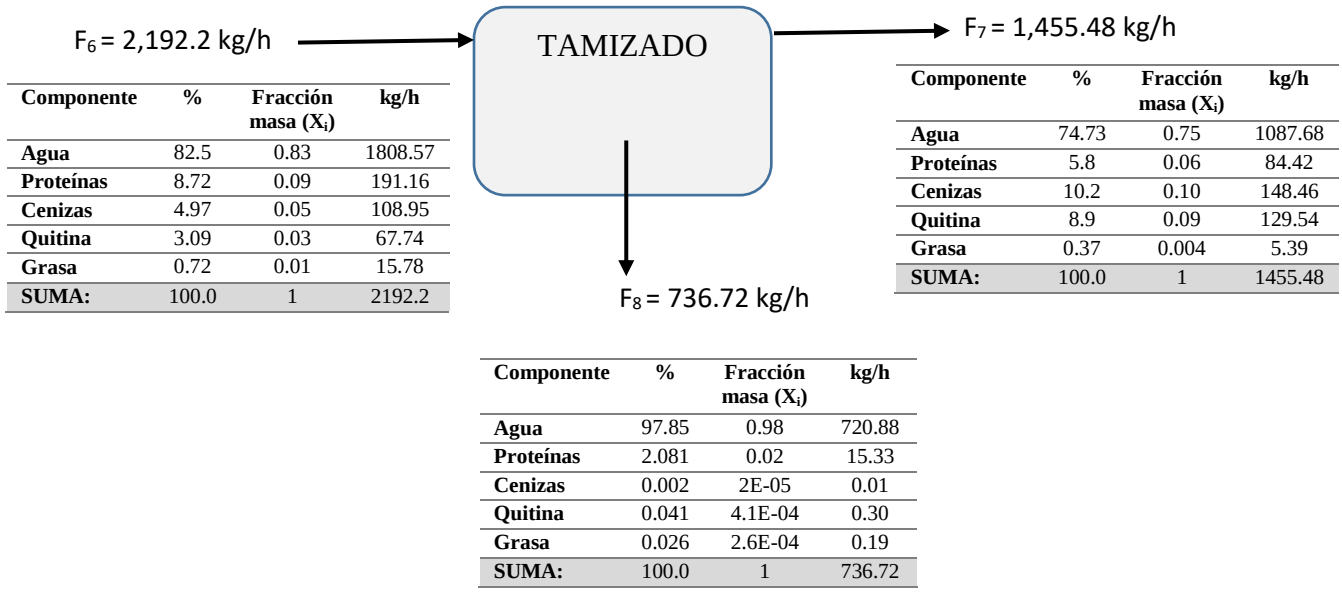
$F_7 = F_6 – F_8$

$0.825F_6 = 0.7473(F_6 – F_8) + 0.9785F_8$

Resolviendo algebraicamente y sustituyendo el valor conocido de F_6 = 2,192.2 kg/h, se despeja F_8, por lo que se obtiene un flujo de 736.72 kg/h.

Si $F_7 = F_6 – F_8$, se sustituyen los valores conocidos de F_6 = 2,192.2 kg/h y F_8 = 736.72 kg/h, entonces:

F_7 = 2,192.2 kg/h – 736.72 kg/h = 1,455.48 kg/h



Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	82.5	0.83	1808.57
Proteínas	8.72	0.09	191.16
Cenizas	4.97	0.05	108.95
Quitina	3.09	0.03	67.74
Grasa	0.72	0.01	15.78
SUMA:	100.0	1	2192.2

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	74.73	0.75	1087.68
Proteínas	5.8	0.06	84.42
Cenizas	10.2	0.10	148.46
Quitina	8.9	0.09	129.54
Grasa	0.37	0.004	5.39
SUMA:	100.0	1	1455.48

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	97.85	0.98	720.88
Proteínas	2.081	0.02	15.33
Cenizas	0.002	2E-05	0.01
Quitina	0.041	4.1E-04	0.30
Grasa	0.026	2.6E-04	0.19
SUMA:	100.0	1	736.72

Figura C.3. Operación unitaria de tamizado de la pasta formada de la molienda en cada corriente con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

<u>Operación unitaria de "Secado"</u>

Se retoma la corriente F_7 del proceso unitario del tamizado de 1,455.48 kg/h y las composiciones en F_9 fueron las mismas que la corriente F_7 ajustadas a un 100%, debido a que en el equipo de secado sólo se eliminó el exceso de agua (Figura C.4), de manera que: Proteínas = 22.97%, Cenizas = 40.35%, Quitina = 35.23% y grasa = 1.45%, por lo que las composiciones considerando la humedad de 7.5% son las siguientes:

$$\%\ Reajuste\ considerando\ humedad = \frac{(100 - 7.5)(Reajuste\ al\ 100\%)}{100}$$

Con el reajuste, las composiciones en F_7 son:

Análisis químicos	%
Agua	7.5
Proteínas	21.25
Cenizas	37.32
Quitina	32.59
Grasa	1.34
SUMA:	100.00

Balance total y balance por componente:

Balance Total: $F_7 + F_{10} = F_9 + F_{16}$ Ec. (5)

Balance por componente (Agua): $0.7473F_7 + 0.4F_{10} = 0.075F_9 + 0.4573F_{16}$ Ec. (6)

Despejando F_9 y sustituyendo en Ec. (6):

$F_9 = F_7 + F_{10} – F_{16}$

$0.7473F_7 + 0.4F_{10} = 0.075(F_7 + F_{10} – F_{16}) + 0.4573F_{16}$

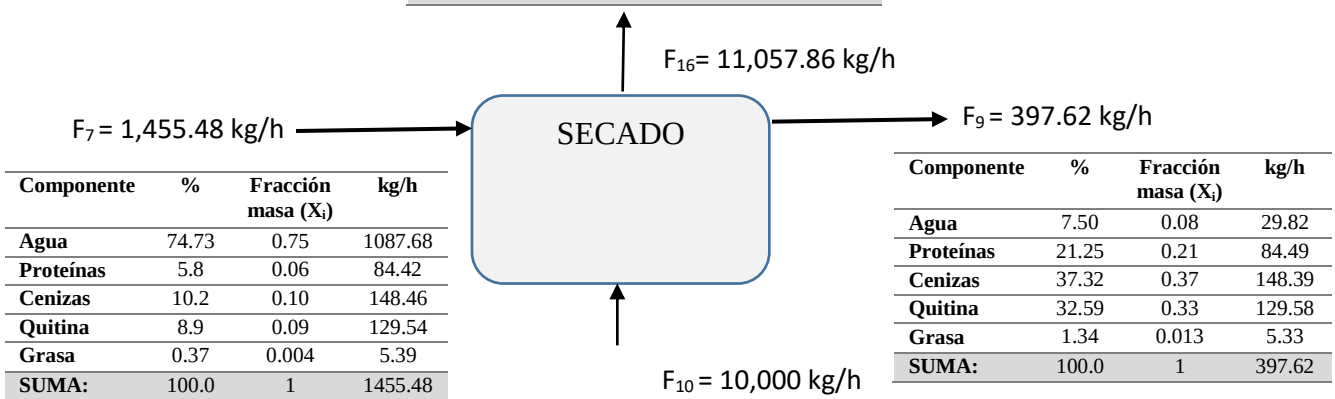
Resolviendo algebraicamente y sustituyendo el valor conocido de F_7 = 1,455.48 kg/h y F_{10} = 10,000 kg/h se despeja F_{16}:

$0.7473(1,455.48) + 0.4(10,000) = 0.075(1,455.48) + 0.075(10,000) – 0.075F_{16} + 0.4573F_{16}$

$F_{16} = 11,057.86$

Si $F_9 = F_7 + F_{10} – F_{16}$, se sustituyen los valores conocidos de F_7 = 1,455.48 kg/h y F_{10} = 10,000 kg/h y siendo F_{16} = 11,057.86 kg/h, por lo que F_9 = 397.62 kg/h

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	45.73	0.4573	5,056.76
Proteínas	2.78	0.0278	307.41
Cenizas	0.00	0.00	0.00
Quitina	1.45	0.0145	160.34
Grasa	0.1259	0.001259	13.92
Aire	49.9141	0.499141	5,519.43
SUMA:	100.0	1	11,057.86



Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	74.73	0.75	1087.68
Proteínas	5.8	0.06	84.42
Cenizas	10.2	0.10	148.46
Quitina	8.9	0.09	129.54
Grasa	0.37	0.004	5.39
SUMA:	100.0	1	1455.48

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	7.50	0.08	29.82
Proteínas	21.25	0.21	84.49
Cenizas	37.32	0.37	148.39
Quitina	32.59	0.33	129.58
Grasa	1.34	0.013	5.33
SUMA:	100.0	1	397.62

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Aire	60	0.60	6,000
Agua	40	0.40	4,000
SUMA	100.0	1	10,000

Figura C.4. Operación unitaria de secado de la pasta húmeda formada de la molienda en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

Operación unitaria de "2ª Molienda"

En esta operación unitaria no se alteran las composiciones en el balance de materia de los componentes de la harina porque no se suministra otro componente, sino que sólo hay una reducción del tamaño de partículas, por lo que las corrientes F_9 y F_{11} permanecen constantes.

F_9 = 397.62 kg/h → 2ª MOLIENDA → F_{11} = 397.62 kg/h

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	7.50	0.08	29.82
Proteínas	21.25	0.21	84.49
Cenizas	37.32	0.37	148.39
Quitina	32.59	0.33	129.58
Grasa	1.34	0.013	5.33
SUMA:	100.0	1	397.62

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	7.50	0.08	29.82
Proteínas	21.25	0.21	84.49
Cenizas	37.32	0.37	148.39
Quitina	32.59	0.33	129.58
Grasa	1.34	0.013	5.33
SUMA:	100.0	1	397.62

Figura C.5. Operación unitaria de molienda de la pasta seca en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

Operación unitaria de "Separación líquido-líquido"

La corriente F_8 que corresponde al agua de molienda-lavado obtenida como residuo del proceso unitario de tamizado con un flujo de 736.72 kg/h fue utilizada para extraer a los pigmentos carotenoides (astaxantina) con contenido de proteínas (caroteno-proteínas), utilizando aceite de pescado, cuyo balance de materia fue ingresado al programa Aspen Plus® y cuyas composiciones se muestra en las Figura C.6.

F_8 = 736.72 kg/h → SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO → F_{14} = 268.98 kg/h

SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO → F_{15} = 467.74 kg/h

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	52.91	0.5291	389.80
Proteínas	13.05	0.1305	96.16
Cenizas	0.01	0.0001	0.08
Quitina	0.26	0.0026	1.90
Grasa	0.16	0.0016	1.20
Astaxantina	0.27	0.0027	2.00
Aceite de pescado	33.33	0.3333	245.57
SUMA:	100.0	1	736.72

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	0.90	0.009	4.21
Proteínas	0.001	1.0E-05	4.67E-03
Cenizas	----	----	----
Quitina	----	------	----
Grasa	1.7E-05	1.7E-07	7.95E-05
Astaxantina	0.98E-06	0.98E-07	5.07E-04
Aceite de pescado	99.09	0.9909	463.48
SUMA:	100.0	1	467.74

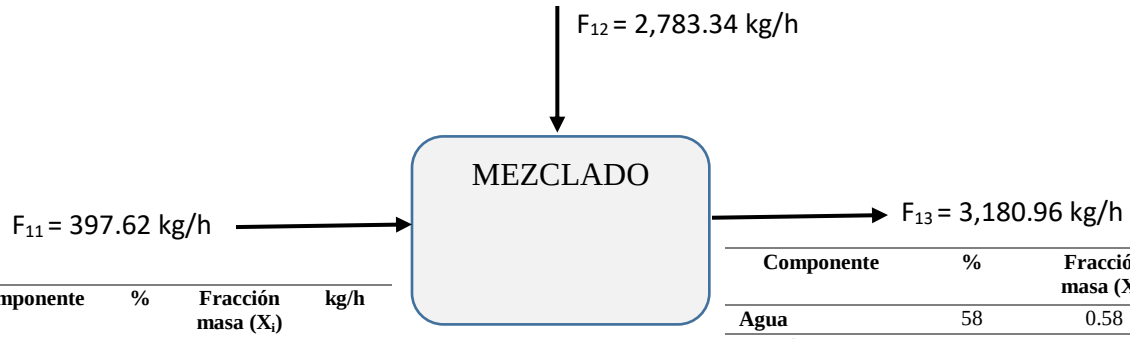
Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	99.99	0.9999	268.
Proteínas	---	----	---
Cenizas	0.01E-18	10E-22	4.68E
Quitina	0.67E-23	6.7E-26	1.8E
Grasa	2.3E-08	2.3E-10	6.18E
Astaxantina	1.56E-20	1.5E-22	4.19E
Aceite de pescado	4.59E-05	4.5E-07	1.23E
SUMA:	100.0	1	268.

Figura C.6. Operación unitaria de separación líquido-líquido con aceite de pescado del agua de lavado-molienda en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

Operación unitaria de "Mezclado"

En esta operación unitaria (Figura C.7), la corriente 11 que proviene de la salida del equipo M-200 (Figura 4.4.a), el cual contiene a la harina parcialmente desproteinizada seca, se alimenta al reactor por lotes de tipo *batch*, R-100, cuya función es la de obtener quitina-quitosana con ayuda del disolvente MAC-1:4:1 en una relación 1:7 m/v. El reactor simulado en Aspen Plus® muestra en la Figura C.7 los balances de materia calculados por el software.

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Metanol	17	0.17	473.16
Agua	66	0.66	1,837
Cloruro de calcio	17	0.17	473.16



Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	7.50	0.08	29.82
Proteínas	21.25	0.21	84.49
Cenizas	37.32	0.37	148.39
Quitina	32.59	0.33	129.58
Grasa	1.34	0.013	5.33
SUMA:	100.0	1	397.62

Componente	%	Fracción masa (X_i)	kg/h
Agua	58	0.58	1,866.83
Proteínas	2	0.02	84.49
Cenizas	4	0.04	148.392
Quitina	4	0.04	129.58
Grasa	0.16	0.0016	5.33
Metanol	15	0.15	473.16
Cloruro de calcio	15	0.15	473.16
SUMA:	100.0	1	397.62

Figura C.7. Operación unitaria de mezclado para la obtención de quitina-quitosana en cada corriente, con las composiciones en %, fracción masa y el flujo respectivo en kg/h

Anexo D. Cálculo del dimensionamiento de los equipos

Diseño de un silo de almacenamiento

El silo de almacenamiento se utiliza para la recepción y almacenamiento de la materia prima, la cual consta de residuos de camarón (cefalotórax y exoesqueleto) con un flujo de 500 kg/h, pero debido a que la planta industrial trabaja 8 horas al día, es necesario dimensionar un equipo que reciba una carga total, siendo 4,000 kg/día y que cada hora se descargue el flujo requerido por hora. A la salida parcial de los residuos de camarón del silo, son enviados al molino M-100 (Figura 4.4.a) mediante una banda transportadora y en la parte superior se encuentran instalados aspersores para lavar de manera superficial a los residuos, cuyo requerimiento de agua se discute en la sección 4.9.

Suponiendo un flujo volumétrico, serían 4,000 L, aunque se propone hacer un sobredimensionamiento de 5,000 L, lo cual equivale a 5 m^3. Los cálculos se basan en un silo cilíndrico de acero con fondo plano como se muestra en la Figura D.1. Las cargas debidas al material almacenado se calculan de acuerdo con las normas del Eurocódigo 1 (Eurocode 1, 2005). La relación entre la altura del silo y su diámetro influye en las cargas que produce el material almacenado y de acuerdo al Eurocódigo 1 (Eurocode 1, 2005), los clasifica en esbeltos cuando h/D > 1.5, por lo que se consideró un h/D = 1.8 y un volumen libre del 10%. Los cálculos son los siguientes:

$$V_{cilindro} = \pi r^2 h$$

$$\frac{h}{D} = 1.8$$

$$h = 1.8D$$

$$5\ m^3 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 (1.8D)$$

$$5\ m^3 = \frac{\pi D^3 (1.8)}{4}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{5\ m^3 (4)}{\pi (1.8)}}$$

$$D = 1.52\ m$$

$$h = 1.8(1.52\ m) = 2.7\ m$$

$$V_{libre} = 0.1V_{cilindro} = 0.1(5m^3) = 0.5\ m^3$$

$$h_1 = \frac{D \cdot \tan(20°)}{2} = \frac{1.52 \cdot \tan(20°)}{2} = 0.27\ m$$

$$h_3 = \frac{D \cdot \tan(65°)}{2} = \frac{1.52 \cdot \tan(65°)}{2} = 1.62\ m$$

$$h_2 = (h_1 + h_3) = (0.27 + 1.62) = 1.89\ m$$

$$V_1 = \frac{\pi \cdot \tan(20°) D^3}{24} = \frac{\pi \cdot \tan(20°)(1.52)^3}{24} = 0.16\ m^3$$

$$V_2 = \frac{\pi D^2 h_2}{4} = \frac{\pi (1.52)^2 (1.89)}{4} = 3.43\ m^3$$

$$V_3 = \frac{\pi \cdot \tan(65°) D^3}{24} = \frac{\pi \cdot \tan(65°)(1.52)^3}{24} = 0.98\ m^3$$

$$V_{Total} = V_{libre} + V_{cilindro} = 5\ m^3 + 0.5\ m^3 = 5.5\ m^3$$

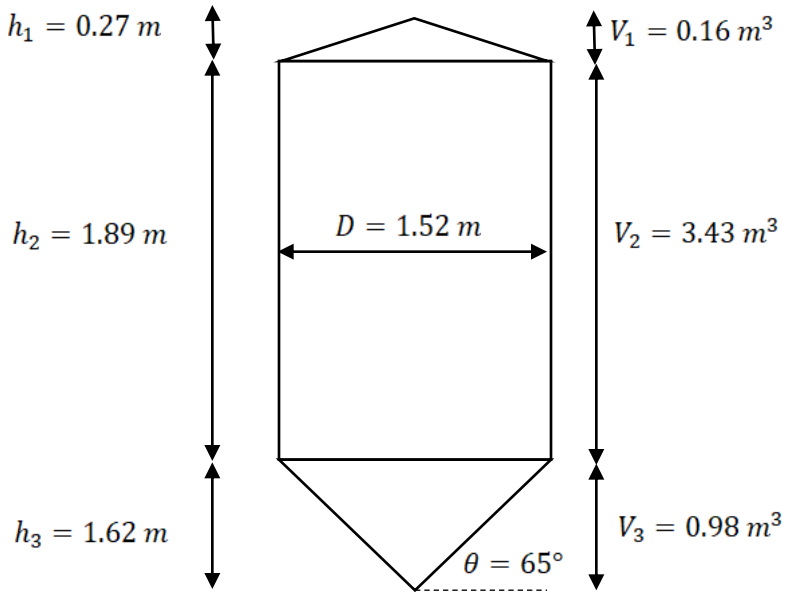


Figura D.1. Dimensiones del silo de almacenamiento de residuos de camarón

Diseño del molino M-100

Con el objetivo de cortar los cefalotórax y exoesqueletos de camarón y lograr que su granulometría sea homogénea, se propone diseñar un molino de cuchillas debido a que posee una gran capacidad de disipación de calor, de tal manera que la energía cinética del corte no incrementa la temperatura de los residuos de camarón, que a su vez puede ocasionar su degradación (McCabe et al., 2007).

Con el diseño de un molino de cuchillas para una capacidad de molienda de 548.05 kg/h (Figura 4.4.a), se logrará obtener residuos de camarón molidos con un tamaño homogéneo y una producción continua.

Para la obtención de la pasta de los residuos de camarón que serán molidos con agua en una relación 1:2 m/v, se requiere moler dichos residuos a un tamaño promedio de 117 µm. Por lo tanto, se requiere considerar la velocidad tangencial para la molienda, de tal manera que se propone un rango de velocidad de 40-80 m s^{-1} (Millones-Hernández, 2014). Teniendo en cuenta que el catálogo de motores tipo WEG (2017), se tienen motores trifásicos que operan a 900, 1,200, 1,800 y 3,600 rpm. Entonces si se selecciona un motor que opere a 3,600 RPM y se considera que la polea de transmisión debe ser de diámetro mínimo, se tiene el radio de la polea como sigue:

$$r = \frac{v}{\omega} = \frac{40\ m/s}{\left(3{,}600\frac{rev}{s}\right)\left(\frac{2\pi}{60s}\right)} = 0.106\ m = 106\ mm$$

donde:

r = radio de la polea

v = velocidad tangencial

ω = velocidad angular

De tal manera que el diámetro de la polea que se conecta al eje del motor debe der de 212 mm.

Para determinar la potencia del motor necesaria, se utiliza una figura de valores típicos de potencia requerida en función de las capacidades de molienda (Cantos-Muñoz, 2005) leyendo una potencia de 28 kW o 38 HP. Se corrige la potencia necesaria como sigue:

$$P_c = P \cdot F_{cp} = (38\ Hp)(1.4) = 53.2\ HP$$

donde:

P_c = Potencia corregida

P = Potencia calculada

F_{cp} = Factor de potencia corregida = 1.4

Tomando de referencia los motores WEG (2017), se selecciona un motor de 60 HP. Sin embargo, del catálogo de motores WEG para un motor de 60 HP y 3,600 rpm, se transmite a la polea una velocidad de 3,560 rpm, de tal forma que:

$$\omega = \left(3{,}560\,\frac{rev}{s}\right)\left(\frac{2\pi}{60\ s}\right) = 373\,\frac{rad}{s}$$

$$r = \frac{40\frac{m}{s}}{373\frac{rad}{s}} = 0.107\ m = 107\ mm$$

Por lo tanto, el diámetro de la polea es de 214 mm = 9 pulg.

<u>Selección de la banda</u>

Los molinos de cuchillas utilizan bandas en V, por ello, se selecciona el tipo y número requerido de bandas, esto con base en el diámetro de la polea, la velocidad de rotación y la distancia entre poleas.

La relación de diámetros entre las poleas para este tipo de equipos es de 0.3 – 0.4, por tal:

$$\frac{d}{D} = 0.3 - 0.4$$

de tal forma que:

$$D = \frac{214\ mm}{0.4} = 535\ mm = 21\ pulg.$$

La distancia entre centros en transmisiones de banda en V no debe ser mayor a 3 veces la suma de los diámetros de las poleas o menor que el diámetro de polea mayor, por lo tanto, se tiene que:

$$D \leq C \leq 3(D + d)$$

donde:

$C = distancia\ entre\ centros$

$$535 \leq C \leq 2247$$

De tal forma que se propone C =700 mm y por lo tanto, se tiene que:

D = 535 mm

d = 214 mm

ω = 3,560 RPM

C = 700 mm

P = 60 HP

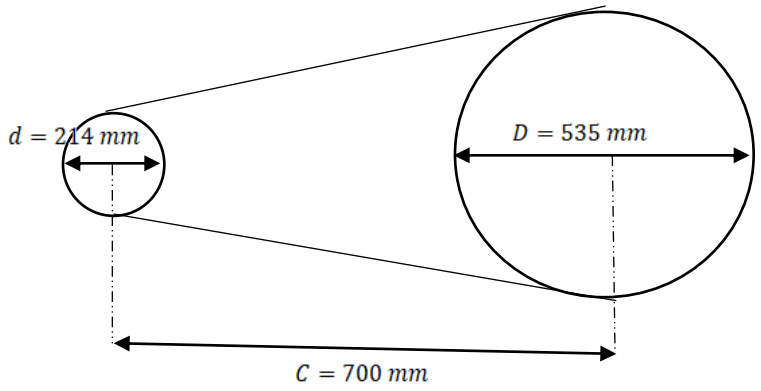


Figura D.2. Diseño de la geometría de bandas planas del molino M-100

Diseño del secador D – 100

Se considera un secador rotatorio adiabático para secar 1,455.48 kgh^{-1} de una pasta de residuos de camarón, desde un contenido inicial de humedad de 75% hasta un contenido final de humedad de 8%. El sólido tiene un calor específico de 0.00733 BTU/lb°F obtenido del programa Aspen Plus. Entran 77°F (25°C) y no debe rebasar los 140°F (60°C) de temperatura. Se dispone de aire caliente a 260°F (126.7°C) y una humedad de 0.01 lb de agua por libra de aire seco. La velocidad másica permitida para el aire es 700 lb/ft^2h (3,420 kg/m^2h). Las ecuaciones fueron obtenidas del libro McCabe et al. (2017)

En vista de la sensibilidad al calor de los sólidos, se utilizará operación en corrientes paralelas. La temperatura del gas a la salida se obtiene a partir de la ecuación para secado adiabático:

$$N_T = ln\frac{T_{aire\ caliente} - T_{aire\ húmedo}}{T_{gas\ salida} - T_{aire\ húmedo}}$$

Se supone que el número de unidades de transferencia (N_T) es 1.5. La temperatura del bulbo húmedo a la entrada se obtiene de la gráfica 19.2 (McCabe et al., 2007) es de 140°F:

$$1.5 = \ln\left(\frac{260-140}{T_{gas\ salida}-140}\right)$$

Despejando: $T_{gas\ salida} = 166.77°F$

La T_{bs} puede razonablemente tomarse como el valor máximo permitido de 125°F.

Otras magnitudes que se requieren son:

λ para 140°F = 1,014 BTU/lb (Apéndice 7, McCabe et al., 2007)

Calores específicos, en BTU/lb°F, son:

$C_{ps} =$ 0.52 $C_{pv} = 0.45$ (Apéndice 14, McCabe et al., 2007) $C_{pL} = 1.0$

También:

$X_a = 0.15$ $X_b = 0.005$ $m_s = 2{,}800\ lb/h$

La velocidad de transferencia de masa,

$m_v = m_s(X_a - X_b) = 2{,}800(0.15 - 0.005) = 406\ lb/h$

Las necesidades de calor se obtienen de la ecuación:

$$\frac{q_T}{m_s} = C_{ps}(T_{sb} - T_{sa}) + X_a c_{pL}(T_v - T_{sa}) + (X_a - X_b)\lambda + X_b c_{pL}(T_{sb} - T_v) + (X_a - X_b)c_{pv}(T_{va} - T_v)$$

donde

T_{sa} = temperatura de la alimentación

T_v = temperatura de vaporización

T_{sb} = temperatura final de los sólidos

T_{va} = temperatura final del vapor

λ = calor latente de vaporización

c_{ps}, c_{pL}, c_{pv} = calores específicos del sólido, líquido y vapor, respectivamente

Sustituyendo:

$$\frac{q_T}{m_s} = 0.00733(125 - 77) + 0.15(1)(140 - 77) + (0.15 - 0.005)(1014) + 0.005(1)(125 - 140) + 0.145(0.45)(166.77 - 140) = 158.5\ BTU/lb$$

A partir de esto:

$\frac{q_T}{m_s} = 158.5\ BTU/lb$ si $m_s = 2{,}800\ lb/h$

$$q_T = \left(158.5\frac{BTU}{lb}\right)\left(2{,}800\frac{lb}{h}\right) = 443{,}800\frac{BTU}{h}$$

La velocidad de flujo de entrada de aire se obtiene a partir de un balance de calor y del calor específico del aire húmedo $c_{bs} = 0.245\frac{BTU}{lb°F}$ (Figura 19.2, McCabe, et al., 2007).

$$m_g(1 + \varkappa_b) = \frac{q_T}{c_{sb}(T_{aire\ caliente} - T_{gas\ salida})} = \frac{443{,}800\frac{BTU}{h}}{0.245\frac{BTU}{lb°F}(260°F - 166.77°F)} = 19{,}429.67\frac{lb}{h}$$

Puesto que $\varkappa_b = 0.01, m_g = \frac{19{,}429.67\frac{lb}{h}}{1.01} = 19{,}237.3\,\frac{lb}{h}$ de aire seco

El diámetro del secador se obtiene a partir de la velocidad másica permitida y de la velocidad de flujo de aire que entra. Para $G = 700\,\frac{lb}{ft^2 h}$, el área de la sección transversal del secador es 19237.3/700 = 27.48 ft^2 y el diámetro del secador es:

$$D = \left(\frac{4 \times 27.48}{\pi}\right)^{0.5} = 5.9\,ft = 1.8\,m$$

La longitud del secador es:

$$L = \frac{q_T}{0.125\pi D\,G^{0.67}\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{260 - 140 - (166.77 - 140)}{\ln\left(\frac{260-140}{166.77-140}\right)} = 62.14°F$$

Por lo tanto:

$$L = \frac{443{,}800\,\frac{BTU}{h}}{0.125\pi(5.9\,m)\left(700\,\frac{lb}{ft^2 h}\right)^{0.67}(62.14°F)} = 38.25\,ft = 11.6\,m$$

$$\frac{L}{D} = \frac{11.6\,m}{1.8\,m} = 6.4, es\ un\ valor\ aceptable\ para\ secadores\ rotatorios$$

Diseño del molino M-200

Como en el caso del molino M-100, se hizo el diseño para el molino M-200 donde ingresa la pasta parcialmente desproteinizada de los residuos de camarón, la cual se encuentra seca después de su salida del secador D-100, utilizando de igual forma un molino de cuchillas. El flujo de la entrada es de 397.62 kgh^{-1}

Se requiere moler dichos residuos a un tamaño promedio de 100 µm. Por lo tanto, se requiere considerar la velocidad tangencial para la molienda, de tal manera que se propone un rango de velocidad de 40-80 m s^{-1} (Millones-Hernández, 2014). Teniendo en cuenta que el catálogo de motores tipo WEG (2017), se tienen motores trifásicos que operan a 900, 1,200, 1,800 y 3,600 rpm. Entonces si se selecciona un motor que opere a 3,600 rpm y se considera que la polea de transmisión debe ser de diámetro mínimo, se tiene el radio de la polea como sigue:

$$r = \frac{v}{\omega} = \frac{40\ m/s}{\left(3{,}600\frac{rev}{s}\right)\left(\frac{2\pi}{60s}\right)} = 0.106\ m = 106\ mm$$

donde:

r = radio de la polea

v = velocidad tangencial

ω = velocidad angular

De tal manera que el diámetro de la polea que se conecta al eje del motor debe der de 212 mm.

Para determinar la potencia del motor necesaria, se utiliza una figura de valores típicos de potencia requerida en función de las capacidades de molienda (Cantos-Muñoz, 2005) leyendo una potencia de 28 kW o 38 HP. Se corrige la potencia necesaria como sigue:

$$P_c = P \cdot F_{cp} = (38\ Hp)(1.4) = 53.2\ HP$$

donde:

P_c = Potencia corregida

P = Potencia calculada

F_{cp} = Factor de potencia corregida = 1.4

Tomando de referencia los motores WEG (2017), se selecciona un motor de 60 HP. Sin embargo, del catálogo de motores WEG para un motor de 60 HP y 3,600 rpm, se transmite a la polea una velocidad de 3,560 rpm, de tal forma que:

$$\omega = \left(3{,}560\,\frac{rev}{s}\right)\left(\frac{2\pi}{60\,s}\right) = 373\,\frac{rad}{s}$$

$$r = \frac{40\frac{m}{s}}{373\frac{rad}{s}} = 0.107\,m = 107\,mm$$

Por lo tanto, el diámetro de la polea es de 214 mm = 9 pulg.

<u>Selección de la banda</u>

Los molinos de cuchillas utilizan bandas en V, por ello, se selecciona el tipo y número requerido de bandas, esto con base en el diámetro de la polea, la velocidad de rotación y la distancia entre poleas.

La relación de diámetros entre las poleas para este tipo de equipos es de 0.3-0.4, por tal:

$$\frac{d}{D} = 0.3 - 0.4$$

de tal forma que:

$$D = \frac{214\,mm}{0.4} = 535\,mm = 21\,pulg.$$

La distancia entre centros en transmisiones de banda en V no debe ser mayor a 3 veces la suma de los diámetros de las poleas o menor que el diámetro de polea mayor, por lo tanto, se tiene que:

$$D \leq C \leq 3(D + d)$$

donde:

$C = distancia\ entre\ centros$

$$535 \leq C \leq 2247$$

De tal forma que se propone C =600 mm y por lo tanto, se tiene que:

D = 535 mm

d = 214 mm

ω = 3,560 RPM

C = 600 mm

P = 60 HP

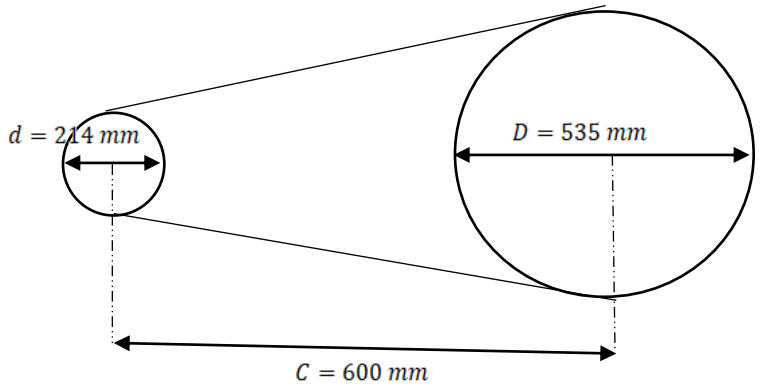


Figura D.3. Diseño de la geometría de bandas planas del molino M-200

Diseño del separador líquido-líquido DC-200

Un decantador continuo cilíndrico horizontal separa 736.72 L/h de aceite de pescado con contenido de caroteno-proteínas del agua residual proveniente del agua de molienda-lavado del filtrador F-100. La fase continua es el agua residual, la cual tiene una viscosidad de 0.001 Pa·s a 25°C.

El diseño está en función del tiempo de separación y las ecuaciones que a continuación se presentan son tomadas del libro McCabe et al. (2007):

$$t = \frac{100\mu}{\rho_A - \rho_B}$$

donde:

$t =$ tiempo de separación

$\mu =$ viscosidad de la fase continua en cP

$\rho_A =$ densidad del agua de molienda-lavado en kg/m^3

$\rho_B =$ densidad del aceite de pescado en kg/m^3

$$t = \frac{100(1.0020)}{(1000-922.9)} = 1.2996\ h$$

$$V = 2\left(736.72\frac{L}{h}\right)(1.2996\ h) = 1914.8\ L$$

El tanque debería estar cerca del 95% de su capacidad, entonces su volumen es de:

$$V = \frac{1{,}914.8\ L}{0.95} = 2{,}015.57\ L$$

$$V = (2{,}015.57\ L)\left(\frac{0.001\ m^3}{1\ L}\right) = 2.015\ m^3$$

La longitud del tanque debe ser 5 veces su diámetro:

$$L = 5D$$

$$V = \pi r^2 h$$

$$2.015 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 (5D)$$

$$2.015 = \pi \frac{d^2}{4} (5d)$$

$$2.015 = \pi \frac{d^3}{4} (5)$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{4(2.015)}{5\pi}} = 0.8\, m$$

$$L = 5D = 5(0.8\, m) = 4\, m$$

La fracción del volumen del tanque ocupado por el total del líquido será del 95% y para un cilindro horizontal esto significa que la profundidad será del 90% del diámetro del tanque, por lo tanto:

$$Z_T = 0.90(0.8\, m) = 0.72\, m$$

Si la interface entre los dos líquidos se encuentra a la mitad del tanque, entonces la altura de la superficie líquida es:

$$Z_{A1} = \frac{Z_{A2} - Z_T \left(\frac{\rho_B}{\rho_A}\right)}{1 - \frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

donde:

Z_{A2} = altura del desborde pesado

Despejando:

$$Z_{A2} = Z_{A1} \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_A}\right) + Z_T \left(\frac{\rho_B}{\rho_A}\right)$$

$$Z_{A2} = 0.36 \left(1 - \frac{922.9}{1000}\right) + 0.72 \left(\frac{922.9}{1000}\right)$$

$$Z_{A2} = 0.69\, m$$

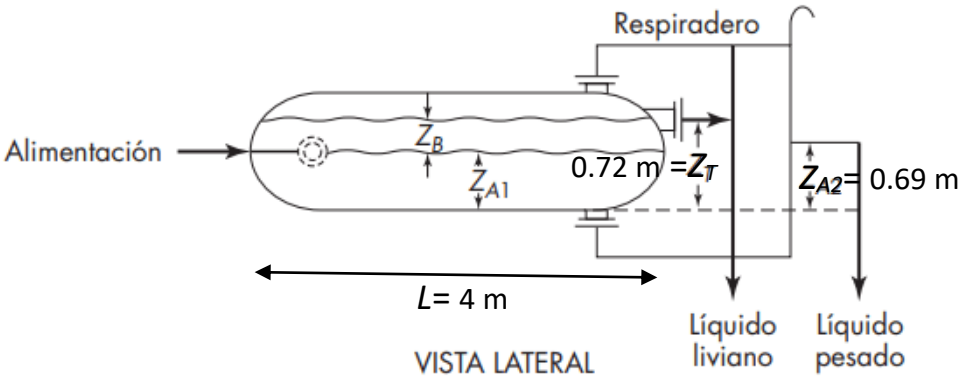


Figura D.4. Dimensionamiento del decantador DC-200

Diseño del tanque de agitación R-100

De acuerdo con la Figura 4.4.a, entra una corriente de 397.62 kg/h de CDP secos, la cual será mezclada con 2,783.34 kg/h del disolvente MAC-1:4:1© (metanol, agua y cloruro de calcio), considerando una relación 1:7 m/v de harina-disolvente a 25°C y 1 atm.

El volumen propuesto para el diseño del tanque se hará al 110% de su capacidad para tener un factor que permita controlar cualquier contingencia en cuanto al control del tanque.

Para el diseño del tanque de agitación se tomaron los siguientes criterios:

- Emplear una turbina de 6 palas, ya que este tipo de agitador permite operar en un amplio rango de viscosidades y velocidades
- El tanque de agitación es de acero inoxidable

Las ecuaciones consideradas fueron tomadas de McCabe et al. (2017). A continuación se presentan los cálculos realizados:

Flujo másico total = (397.62 + 2,783.34) kg/h = 3,180.96 kg/h

Suponiendo flujo volumétrico = 3,180.96 L/h

Para calcular el diámetro del tanque de agitación se utilizó el volumen de un cilindro:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h = \pi \frac{D^3}{4}$$

$$V = 3180.96\ L \rightarrow 100\%$$

$$V = 3499.056\ L \rightarrow 110\%$$

$$V = (3499.056\ L)\left(\frac{0.001\ m^3}{1\ L}\right) = 3.5\ m^3$$

$$3.5 = \frac{\pi D^3}{4}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4(3.5)}{\pi}} = 1.64\ m$$

Tabla D.1. Relaciones geométricas para el sistema de agitación de turbina con palas

$\frac{D_a}{D} = 0.3\ a\ 0.5$	$\frac{H}{D} = 1$	$\frac{C}{D} = \frac{1}{3}$
$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$; $\frac{D_d}{D_a} = \frac{2}{3}$	$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$	$\frac{J}{D} = \frac{1}{12}$

$$\frac{D_a}{D} = 0.5 \rightarrow D_a = 0.5D = 0.5(1.64\ m) = 0.82\ m$$

$$\frac{H}{D} = 1 \rightarrow H = D(1) = 1.64\ m$$

$$\frac{C}{D} = \frac{1}{3} \rightarrow C = \frac{1}{3}D = \frac{1}{3}(1.64\ m) = 0.54\ m$$

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \rightarrow W = \frac{1}{5}D_a = \frac{1}{5}(0.82\ m) = 0.164\ m$$

$$\frac{D_d}{D_a} = \frac{2}{3} \rightarrow D_d = \frac{2}{3}D_a = \frac{2}{3}(0.82\ m) = 0.54\ m$$

$$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} \rightarrow L = \frac{1}{4}D_a = \frac{1}{4}(0.82\ m) = 0.205\ m$$

$$\frac{J}{D} = \frac{1}{12} \rightarrow J = \frac{1}{12}D = \frac{1}{12}(1.64\ m) = 0.136\ m$$

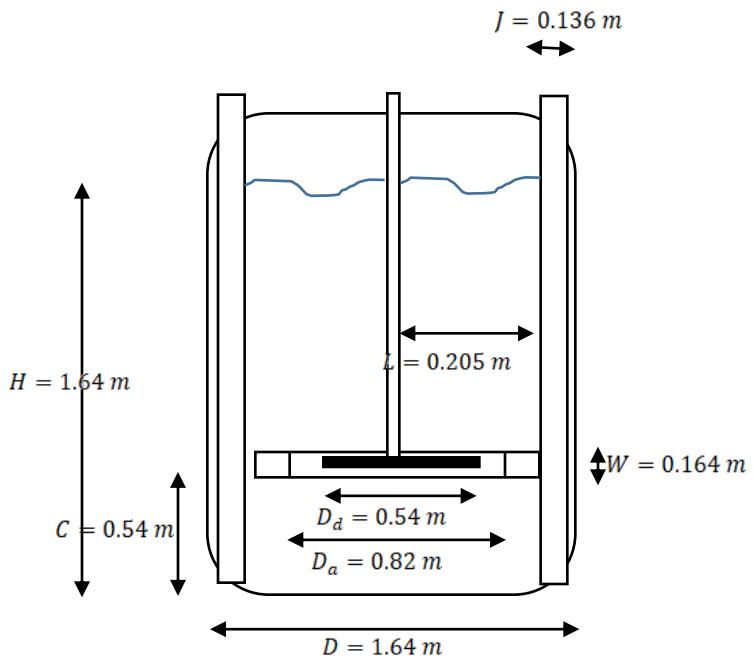


Figura D.5. Dimensiones del tanque de agitación R-100

Anexo E. Disposición controlada de los residuos de esta investigación

En la Figura E.1 se presenta el esquema experimental de esta investigación y los residuos generados en cada etapa.

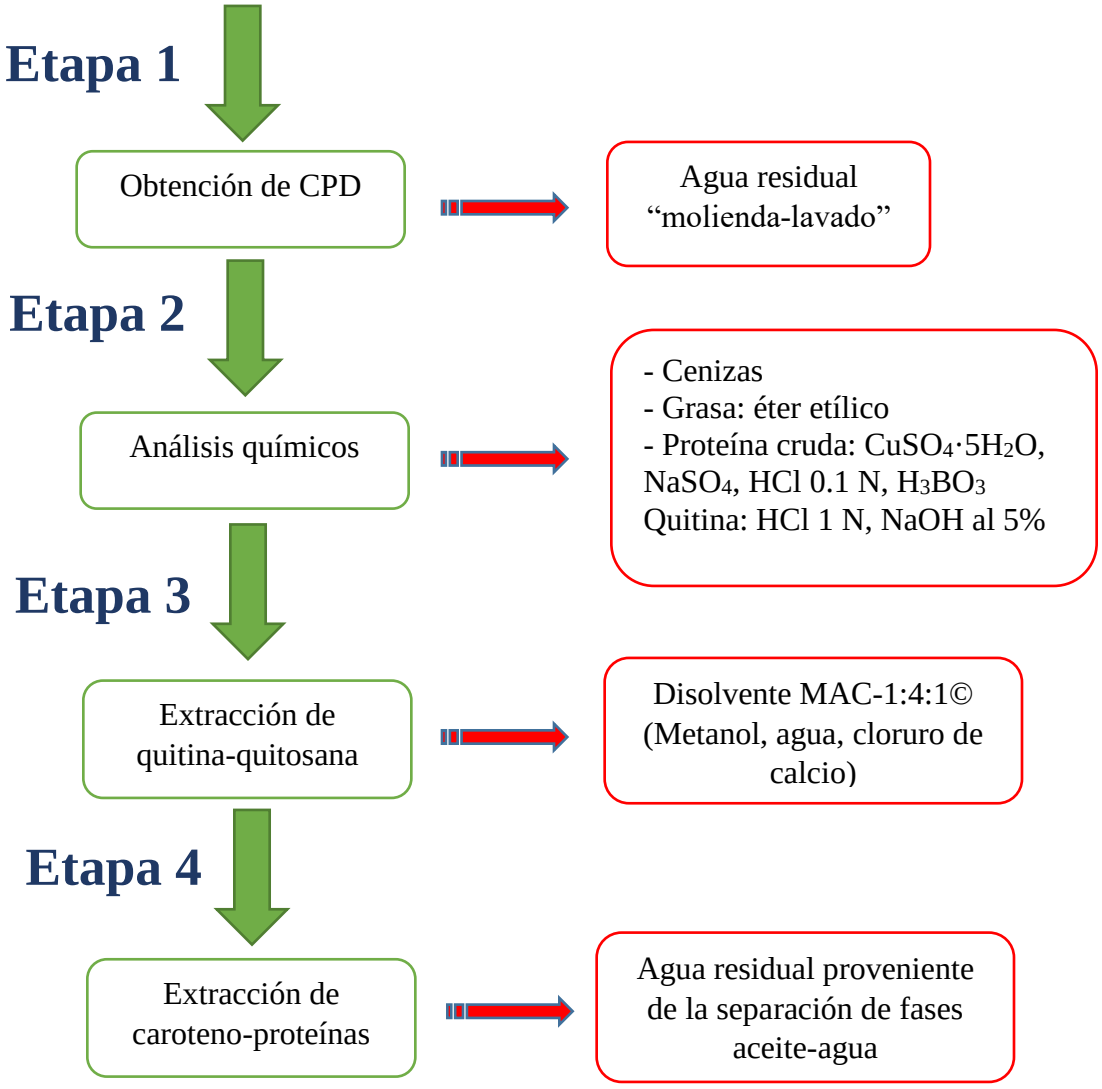


Figura E.1. Esquema experimental y los residuos generados en cada etapa

Etapa 1: El agua residual "molienda-lavado" fue utilizado para extraer a las carotenoproteínas.

Etapa 2: El residuo de cenizas (residuo inorgánico no peligroso) se desecha de forma adecuada en el cesto de basura. El éter etílico, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NaSO_4$, HCl 0.1 N, H_3BO_3, HCl 1 N y NaOH al 5% fueron almacenados y etiquetados en un recipiente con tapa hermética para ser enviados a la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM (UGA).

Etapa 3: El calcio y metanol residuales pueden ser reutilizados en extracciones subsecuentes. El metanol residual se evaporó en una estufa a 60°C conectada a una campana que tiene carbón activado como absorbente.

Etapa 4: El agua residual se envió directamente al drenaje que va a dar a la planta de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad Universitaria de la UNAM.

BIBLIOGRAFÍA

Aiba, S. 1991. Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. *Int. J. Biol. Macromol*. 13:40-44.

Anastas, P., Zimmerman, J. 2003. Design through the 12 Principles of Green Engineering, Environmental Science and Technology. *American Chemical Society, ed.* P. 95. New York, EE.UU.

AOAC. 1970. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Horwitz, W. 11ª Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. EE.UU.

Aspen Technology. 2020. Aspen Plus: Simulación de proceso para la industria química. Consultado en: https://www.aspentech.com

Aspen Technology Inc. 2017a. Aspen HYSYS V10® User Guide. Aspen Technology, Inc.

Aspen Technology Inc. 2017b. Aspen PLUS V10® User Guide. Aspen Technology, Inc.

ASPEN TECH. 2014. HYSYS 3.2. Bases de la simulación. (Actualizado al 10 de marzo de 2014). Consultado en: https://es.slideshare.net/milordmath/54224008-hysys32manualtraslation-copy

Babu, C.M., Chakrabarti, R., Sambasivarao, K.R.S. 2008. Enzymatic isolation of carotenoid–protein complex from shrimp head waste and its use as a source of carotenoids. *Lebensm. Wiss. Technol.* 41:227-235.

Barra, A.A., Romero, A.S., Beltramino, J.B. 2012. Obtención de 'quitosano'. Sitio Argentino de Producción Animal. P. 4. Provincia de Santa Cruz, Argentina. Consultado en: https://www.produccion-animal.com.ar/produccion_peces/piscicultura/173-Quitosano.pdf

Barraza-Guardado, R.H., Martínez-Córdoba, L.R., Enríquez-Ocaña, L.F., Martínez-Porchas, M., Miranda-Baeza, A., Porchas-Cornejo, M.A. 2014. Effect of shrimp farm effluent on water and sediment quality parameters off the coast of Sonora, México. *Ciencias Marinas.* 40(4):221-235.

Black, M., Schwartz, H. 1950. Estimation of chitin and chitin nitrogen in crawfish waste and derived products. *Analyst*. 75:185-189.

Borja-Urzola, A.d.C. 2021. Obtención ecológica de quitosana a partir de residuos de camarón y su aplicación como adsorbente en la extracción en fase sólida de triazinas. Tesis de Doctorado en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM. Defensa: Febrero 18. Ciudad de México, México. Consultada en: http://132.248.9.195/ptd2021/febrero/0808335/Index.html

Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. 42(8):3569-3580.

Cantos-Muñoz, M. 2005. Rediseño de un molino para plásticos de construcción nacional. Tesis de licenciatura. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador. Consultado en: http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/4458

Cañipa-Morales, A.J., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C., Escobedo-Olea, G., Gálvez-Mariscal, A., García-Gómez, R. 1994. Aprovechamiento integral de cefalotórax de

camarón. Programa de Ingeniería Química y Química Ambiental. Facultad de Química. 3: *Serie de Tecnologías más limpias.* México, D.F. México.

Carranco-Jáuregui, M.E., Calvo-Carrillo, M.C., Pérez-Gil-Romo, F. 2011. Carotenoides y su función antioxidante: Revisión. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. 61(3):233-241.

CIAD. 2020. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo. México. Revalorización de subproductos de camarón en México: Hacia una economía circular y residuo cero. Consultado en: https://www.ciad.mx/notas/item/2423-revalorizacion-de-subproductos-de-camaron-en-mexico-hacia-una-economia-circular-y-residuo-cero?fbclid=IwAR0fRxRa-di8yBHVzJgI3G9ENawtqDX2oHeynR6s96tHGkhiQCbs_asCVfk

Cifuentes-Lemus, J., Torres-García, P., Frías, M. 2000. El Océano y sus recursos. Pesquerías: Pesquería del Camarón. Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa. Consultado en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/087/htm/sec_7.htm

CONAPESCA. 2009. Comisión Nacional de Pesca. México. Consultado en: https://cadenasproductivas.conapesca.gob.mx/pdf_documentos/comites/csp/Programa_Maestro_Estatal_CamaronAltamar_Sinaloa.pdf

CONAPESCA. 2018. Comisión Nacional de Pesca. México. Consultado en: https://www.gob.mx/conapesca/prensa/

CONAPESCA. 2020. Comisión Nacional de Pesca. México. Consultado en: https://www.gob.mx/conapesca/articulos/produjo-mexico-47-mil-664-toneladas-de-camaron-en-la-temporada-de-captura-2019-2020-agricultura?idiom=es

Contreras-Esquivel, J.C., Balvantín-García, C., Valdez-Peña, A.U., Flores-Dávila, C.P. 2010. *Obtención de quitina de residuos de camarón por microondas y/o autoclavado en combinación con ácidos orgánicos en una sola etapa.* Organización Mundial de la Propiedad Intelectual. Patente Núm. 082807A1. Otorgada el 22 de julio de 2010. Ciudad de México, México.

Czechowska-Buskup, R., Jarosinska, D., Rokita, B., Ulanski, P., Rosiak, J.M. 2012. Determination of degree of deacetylation of chitosan–comparision of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivates.* 2012:5-20.

Dalei, J., Sahoo, D. 2015. Extraction and characterization of astaxanthin from the crustacean Shell waste from shrimp processing industries. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research.* 6(6):2532-2537.

DOF. 2009. DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO.- Se modifica el encabezado de la tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 – Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal: El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el

signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación: jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

DOF. 2002. NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002 Protección ambiental-salud, ambiental-residuos peligrosos biológico-infecciosos-clasificación y especificaciones de manejo. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

Einbu, A., Naess, S.N., Elgsaeter, A., Varum, K.M. 2004. Solution properties of chitin in alkali. *Biomacromolecules*. 5:2048-2054.

Escobar, D.M., Ossa, C.P., Quintana, M.A., Ospina, W.A. 2013. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y 'quitosano' desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica*. 18:260-266.

Eurocode 1. 2005. Basis of design and actions on structures, Part 4, Actions in silos and tanks. Consultado en: https://www.phd.eng.br/wp-content/uploads/2015/12/en.1991.1.4.2005.pdf

Fernandez-Megia, E., Novoa-Carballal, R., Quiñoá, E., Riguera, R. 2005. Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by 1H-NMR. *Carbohydrate Polymers*. 61(2):155-161.

Flores-Ortega, R.A. 2008. Obtención y caracterización de esponja de quitina a partir de cefalotórax de camarón. Tesis de Doctorado en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (Orientación: Química Ambiental). UNAM. Defensa: Abril 25. Ciudad de México, México. Consultada en: http://132.248.9.195/ptd2008/agosto/0629854/Index.html

Flores-Ortega, R.A., Barrera-Rodríguez, S., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2004. *Extracción ecológica de quitina y subproductos*. Solicitud de Registro: Octubre 1, 2004. Facultad de Química, UNAM. IMPI. PA/a/2004/009517. Patente Núm. 264482. Otorgada el 12 de febrero de 2009. Ciudad de México, México.

Foss, P., Storebakken, T., Schiedt, K., Liaaen-Jensen, S., Austreng, E., Streiff, K. 1984. Carotenoids in diets for salmonids. I. Pigmentation of rainbow trout with the individual optical isomers of astaxanthin in comparison with cantaxanthin. *Aquaculture.* 41:213-226.

García-Gómez, R.S., Mendoza-Pérez, S., Bernal-González, M., Solís-Fuentes, J.A., Flores-Ortega, R.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2018. Reaprovechamiento de subproductos de crustáceos para mejorar la economía de los pescadores y proteger el medio ambiente / Crustacean byproducts: Reuse to improve fisheries cooperatives economy and to protect the environment. ***Tantalus, Revista de Economía de los Recursos Naturales***. 2(3):44-57

Geankoplis, C.J. 1998. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ª edición. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. Ciudad de México, México.

Gernat, A.G. 2001. The effect of using different levels of shrimp meal in laying hen diets. *Poult. Sci.* 80:633-636.

Guadix, A., Guadix, E.M, Páez, M.P., González, P., Camacho, F. 2000. Procesos tecnológicos y métodos de control en la hidrólisis de proteínas. *Ars Pharmaceutica*. 41(1):79-89.

Gutiérrez-Cabello, M., García-Gómez, R.S., Sánchez-Zamora, A., Suárez-Bautista, J., Gaxiola-Cortés, G.a, Chel-Guerrero, L., Durán-de-Bazúa, C. 2009. Aprovechamiento integral de especies acuícolas del sureste de México: Beneficios obtenidos por la pigmentación "natural" de su carne / *Global reuse of Mexico's southeast aquacultural species: Benefits obtained by its flesh "natural" pigmentation*. ***Carnilac Industrial***. Edición Especial de la Industria Cárnica 2009:32-36.

Hayes, P. 1993. Microbiología e Higiene de los Alimentos. Editorial Acribia, S. A. Zaragoza, España.

James, C.S. 1999. Analytical Chemistry of Foods. Second Edition, ASPEN Publishers. New York. EE.UU.

Jiang, X., Chen, L., Zhong, W. 2003. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*. 54(4):457-463.

Jucá-Seabra, L.M., Campos-Pedrosa, L.F. 2010. Astaxanthin: Structural and functional aspects. *Brazilian Journal of Nutrition*. 23(6):1041-1050.

Kassai, M. 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*. 68:477-488.

Kaur, S., Singh, D.G. 2013. Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: A review. *Crit. Rev. Biotechnol*. 40(4):1-18.

Köhler, H., Stoye, H., Mauermann, M., Weyrauch, T., y Majschak, J.P, 2015. How to assess cleaning? Evaluating the cleaning performance of moving impinging jets. *Food and Bioproducts Processing*, 93:327–332.

Khor. E. 2001. Chitin: Fulfilling a biomaterials promise. *Elsevier*. P. 136. Victoria, Canadá.

Kim, K. M., Son, J. H., Kim, S. K., Weller, C. L., Hanna, M. A. 2006. Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type. *J. Food Sci*. 71:E119-E124.

Kirk, R. S., Sawyer, R., Egan, H. 1996. *Composición y análisis de alimentos de Pearson.* 2a ed. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. Ciudad de México, México.

Kishore, K.G. 2017. Studies on extraction methods of chitin from crab shell and investigation of its mechanical properties. *IJMET*. 8(2):220-231.

Larez-Velásquez, C. 2006. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 1(2):15-21

Lorenz-Todd, R. 1998. Thin Layer Chromatography (TLC) system for Natu Rose Carotenoids. *Technol*. 003:1-3

Luna-Rodríguez, A., Medina-Reyna, C.E., Pedroza-Islas, R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, C. 2008. Oleous extraction of carotenoids from shrimp cephalothorax and its effect on a microencapsulated diet with Nauplii larvae. *Journal of Aquatic Food Product Technology*.17(4):367-386.

Majeti, N.V., Ravi, K. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 46:1-27.

Manahan, S.E. 1997. Introducción a la Química Ambiental. Material didáctico para los cursos semestrales del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México durante el lapso 1997-2006. Traducido del inglés por la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa. Ed. UNAM. Ciudad de México, México.

Manahan, S.E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. Coedición UNAM-Reverté Ediciones, S.A. de C.V. Pp. 595-598. Barcelona, España-Ciudad de México, México.

Manual Básico Aspen HYSYS. 2015. Consultado en: https://vdocuments.site/manual-basico-aspen-hysys.html

Mattheus, F.A. 1997. Applications of chitin and chitosan. CRC Press. Boca Raton, EE.UU.

Mathur, N.K., Narang, C.K. 1990. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J. Chem Educ*. 67(11):938-942.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. 2007. Operaciones unitarias en ingeniería química. 7ª edición. Mc Graw Hill. Ciudad de México, México.

Millones-Hernández, J. L. 2014. Diseño de un molino de cuchillas de 300 kg/h para la molienda de plásticos sólidos HDPE. Grupo Dimarsa SAC.-Puente piedra. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional del Callao. Facultad de Ingeniería Mecánica – Energía. Callao, Perú. Consultado en: http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/252

Ortega-Granados, J. 2010. "Aprovechamiento integral de residuos de crustáceos". Aplicación de un biopolímero funcional quitina/quitosana para el recubrimiento y protección de productos perecederos, caso: fresa (Fragaria x ananassa) estancia Estudiantil. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.

Ortega-Granados, J.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2014. *Proceso de química verde para la obtención de materiales espumados a partir de residuos sólidos de animales artrópodos, y productos obtenidos con el mismo*. Patente Núm. MX 371901. Solicitud de Registro: Diciembre 10, 2014. Facultad de Química, UNAM. Coordinación de Gestión de Propiedad Intelectual, Coordinación de Propiedad Intelectual, Dirección General de Vinculación, Coordinación de Innovación y Desarrollo de la UNAM. Solicitud de registro con el IMPI expediente MX/a/2014/015119 folio MX/E/2014/088656. Dirección General de Invenciones y Marcas. Departamento de Patentes. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. Ciudad de México, México.

Perry, R. H. y Chilton, C. H. 1982. Manual del Ingeniero Químico. McGraw-Hill de México, S. A. de C. V. 5a edición (segunda edición en español). Ciudad de México, México.

Peters, M.S., Timmerhaus, K.D. 1991. Plant design and economics for chemical engineers. McGraw-Hill International Editions. 4a ed. Chemical and Petroleum Engineering Series. Capítulo 6. Pp. 150-215. New York, EE.UU. Consultado en:

http://repository.um-palembang.ac.id/id/eprint/9024/1/Plant%20Design%20and%20Economics%20for%20Chemical%20Engineers%20%28%20PDFDrive.com%20%29.pdf

Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* 34:641-678.

Puga-López, D., Ponce-Palafox, J.T., Barba-Quintero, G., Torres-Herrera M.R., Romero-Beltrán, E., Arredondo-Figueroa, J.L., García-Ulloa, G.M. 2013. Physicochemical, proximate composition, microbiological and sensory analysis of farmed and wild harvested white shrimp *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) tissues. *Journal of Biological Sciences*. 5(3):130-135.

Rabea, E.I., Badawy, M.E., Stevens, V., Smagghe, G., Steurbaut, W. 2003. Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. *Biomacromolecules*. 4(6):1457-1465.

RAE. 2014. Real Academia Española. Madrid. Consultado en: https://dle.rae.es/

Ramírez-Barragán, C. A., Delgado-Fornué, E., Andrade-Ortega, J. A. 2016. Determinación del grado de desacetilación de quitosana mediante titulación potenciométrica, FTIR y Raman. *Journal CIM.* 4(1):769-776.

Ravindra, R., Krovvidi, K.R., Khan A.A. 1998. Solubility parameter of chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers*. 36:121-127.

Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrieres, J. 1999. Solubilization of chitosan in strong acid medium. *Int. J. Polym. Anal. Charact*. 5:267-76.

Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31:603-632.

Rinaudo, M. 2008. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polym. Int.* 57:397-430.

Romero-Olmos, D. 2020. Desarrollo de un producto alimenticio empleando pigmentos carotenoides (astaxantinas) obtenidos a partir de cefalotórax de camarón (*Litopenaeus vannamei*). Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. Defensa: Febrero 24. Pp. 27-30. Ciudad de México, México.

Sachindra, N.M., Bhaskar, N., Mahendrakar, N.S. 2006. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. *Waste Management.* 26(10):1092-1098.

Sachindra, N.M., Mahendrakar, N.S. 2005. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. *Bioresource Technology*. 96(10): 1195e1200.http://132.248.9.195/ptd2012/enero/0676305/Index.html

Sarabia-Bañuelos, P., Mendoza-García, D. D., Luna-Rodríguez, A., Flores-Ortega, A., García Gómez, R. S., Bernal-González, M., Solís-Fuentes, J. A., Pedroza-Islas, R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2015. Aprovechamiento integral de crustáceos: obtención de quitina y quitosana de su cefalotórax y exoesqueleto por métodos ecológicos y de carotenoproteínas para consumo humano. *Revista Virtual Pro.* ISSN 1900-6241. Bogotá, Colombia. Consultado en: www.revistavirtualpro.com http://132.248.9.195/ptd2012/enero/0676305/Index.html

SEMARNAT. 2006. Bases para Legislar la Prevención y Gestión Integral de Residuos. México. Consultado en: https://cristinacortinas.org/sustentabilidad/book/bases-para-legislar-la-prevencion-y-gestion-integral-de-residuos/

Skjak-Braek, G., Anthonsen, T., Sandford, P. 1989. Chitin and chitosan: Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier Applied Science. P. 835. ISBN: 1-85166-395-9. Londres, Inglaterra.

Sunday Times. 2019. HOME HELP; How do you boost water pressure or lighten up a windowless room? Our team have the answers. London, England. Consultado en: https://www.thetimes.co.uk/article/help-they-are-building-an-a-road-past-my-house-h0zt0dpsn

Tamura, H., Hamaguchi, T., Tokura, S. 2004. Destruction of rigid crystalline structure to prepare chitin solution. In: *Advances in Chitin Science*, Vol. 7. Boucher, I., Jamieson, K., Retnakaran, A., eds. 9th ICCC. Pp. 84-87. Montreal, Canadá.

Tenorio-García, E. 2013. Obtención, aplicación y evaluación de la vida de anaquel de un alimento adicionado con pigmentos carotenoides (astaxantina) obtenidos del cefalotórax de camarón. Tesis profesional de Química de Alimentos. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 27. Ciudad de México, México. http://132.248.9.195/ptd2013/noviembre/0706121/Index.html

Tomás-Reyes, S. 2015. Elaboración de bioesponjas de quitina extraída del cefalotórax y exoesqueleto de camarón mediante la utilización de plastificantes naturales, almidón de maíz. Tesis profesional de Química de Alimentos. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Enero 20. Consultada en: http://132.248.9.195/ptd2014/noviembre/304159855/Index.htm

Valdez, G., Díaz, F., Re, A.D., Sierra, E. 2008. Efecto de la salinidad sobre la fisiología energética del camarón blanco *Litopenaeus vannamei* (Boone). *Hidrobiologica*. 18:105-115.

Vinayak, L.P. 2016. Novel biological and chemical methods of chitin extraction from crustacean waste using saline water. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 91:2331-2339.

Wade, N.M., Preston, N.P., Glencross, B.D. 2013. Mechanisms of shrimp coloration, colorimeters evaluate shrimp raised on colored substrates. *Global Aquaculture Advocate*. 16(1):54-56.

WEG. 2017. Catálogo comercial. Mercado Latino-americano. Motor Trifásico W22. Consultado en: https://static.weg.net/medias/downloadcenter/h60/h24/WEG-w22-motor-trifasico-50044029-brochure-spanish-web.pdf

Wu, T., Zivanovic, S. 2008. Determination of the degree of acetylation (DA) of chitin and chitosan by an improved first derivative UV method. *Carbohydrate Polymers*. 73(2):248-253.

Zając, A., Hanuza, J., Wandas, M., Dymińska, L. 2015. Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 134:114–120.