

MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS BIOACTIVOS DE RESIDUOS DE CAMARÓN (*LITOPENAEUS VANNAMEI*)

Mathematical modeling of the extraction process of bioactive compounds from shrimp (*Litopenaeus vannamei*) waste

 ¹ Julián Villafuerte
 ² Deise Tramontin
 ¹ Lorena Núñez-Villacis
 ^{1,3} Santiago Cadena-Carrera *

¹ Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, Ambato, Ecuador.

² Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia em Alimentos, Florianópolis, Brasil.

³ Yurakuna Food Research Centre, Quito, Ecuador.

* sant_cadena@yahoo.com

RESUMEN

La astaxantina es un carotenoide con actividad biológica importante; inclusive mayor actividad antioxidante que otros carotenoides. Cuando obtenido por síntesis química posee restricciones de uso, por lo que existe interés en obtenerlo de fuentes naturales. Este compuesto es responsable del color rosáceo del camarón, y, el cultivo del camarón ha aumentado globalmente, como también sus efectos negativos, principalmente la generación de residuos que constituyen aproximadamente 25-60% en peso de este.

Considerando esto, el presente estudio evaluó la obtención de astaxantina mediante Soxhlet y realizó el modelado de la cinética de extracción a partir de cáscaras de camarón (*Litopenaeus vannamei*). La materia prima, fue caracterizada mediante análisis proximal, tamaño y forma de partícula. El rendimiento global de extracción, así como contenido de astaxantina, fueron evaluados mediante gravimetría y espectrofotometría, respectivamente.

El mayor rendimiento global fue obtenido para el solvente etanol+agua (3.75%) y mayor concentración de astaxantina fue para los solventes etanol y metanol (292.2 y 296.0 µg/g respectivamente). El modelo que presentó mejor ajuste para describir la cinética de extracción fue el modelo de Peleg, con un coeficiente de determinación entre 0.93 y 0.98. La presente investigación evidencia la potencial recuperación de astaxantina a partir de residuos de camarón usando etanol.

Palabras claves: *Astaxantina, residuos de camarón, cinética de extracción.*

ABSTRACT

Astaxanthin is a carotenoid with important biological activity, even with greater antioxidant activity than other carotenoids. There are restrictions regarding the use of synthetics compounds, so there is interest in obtaining this carotenoid from natural sources. This compound is responsible for the characteristic pinkish color of shrimp, and shrimp farming has increased globally, however, so have the negative effects associated with this activity, mainly the generation of waste, which constitutes approximately 25-60% by weight of this crustacean.

Considering this aspect, the present study evaluated the obtaining and modelling the of astaxanthin extraction kinetics from shrimp shells (*Litopenaeus vannamei*) using the Soxhlet. Shrimp residues were characterized by proximal analysis, particle size and shape. The overall extraction yields, as well as the astaxanthin content were evaluated by gravimetric and spectrophotometric methods. The highest overall yield of the extraction process was obtained for the solvent ethanol+water (3.75%) and the highest concentration of astaxanthin was for solvents ethanol and methanol (292.2 and 296.0µg/g respectively). The model that presented the best fit to describe the extraction kinetics was the Peleg model, with a coefficient of determination varying between 0.93 and 0.98. The present research demonstrates the potential recovery of astaxanthin from shrimp waste, using ethanol.

Keywords: *Astaxanthin, shrimp waste, extraction kinetics.*

I. INTRODUCCIÓN

Astaxantina es un terpenoide, pertenece a la familia de carotenoides, se caracteriza por poseer color rojo con excelente actividad biológica como: antioxidante, anticáncer, antienviejecimiento, reparación del sistema nervioso central, etc., por lo que es de gran uso en la industria farmacéutica, alimenticia y cosmética (1–4) (1–4) se ha reportado que su actividad antioxidante incluso es mejor que α -tocoferol, α -caroteno, luteína, licopeno, y β -caroteno (2).

En la acuicultura es imprescindible pues, es responsable del color característico en especies como salmón, langosta y camarón; y específicamente en el caso del camarón, pues esta especie no es capaz de sintetizar este metabolito a partir de ningún precursor, por lo que requiere la entrega constante de este componente en la alimentación (2–5).

Adicionalmente, tiene relevancia para la industria farmacéutica, pues posee la habilidad de acumulación selectiva en órganos y tejidos, que es una característica deseable para transporte de fármacos a objetivos definidos (2).

Este compuesto puede ser de origen natural, producto de la biosíntesis de plantas, microalgas, levaduras y bacterias marinas (5), es aprobado como aditivo alimenticio en EUA, Japón y Europa (2), sin embargo, la extracción y purificación a partir de algas o bacterias es un proceso complicado y costoso (6). También puede ser de origen sintético (2,4,7), sin embargo, existen restricciones desde la perspectiva ambiental/sustentabilidad y seguridad alimentaria (toxicidad en el producto final) (8,9), y no está aprobada para uso médico, es permitida apenas en la acuicultura, además de que se ha reportado que posee menor actividad antioxidante cuando comparada con la de origen natural (2).

A nivel mundial, la industria de alimentos, farmacéutica, cosmética demandan grandes cantidades de este compuesto, sin embargo, aproximadamente el 95% esta demanda es satisfecha mediante síntesis química (1,4,8,9). Por esta razón, la búsqueda de fuentes de origen natural y ambientalmente adecuada es creciente (8,9). La demanda en la acuicultura es relevante pues este compuesto representa entre 10-15% del costo total (10).

En este contexto, el Ecuador es referencia en la producción y exportación de camarón, en 2018 exportó 506 mil TM. La principal especie cultivada en Ecuador es el camarón “pata blanca” *Litopenaeus vannamei* (11) y las cantidades de alimento y complemento (astaxantina) requerido para producir camarón son elevadas, además, del total de exportaciones 15% son residuos, constituido principalmente de cáscaras. Parte de estos residuos son exportados en la forma de harina para la elaboración de balanceados (12), sin embargo, gran parte permanece en Ecuador. Estos residuos, actualmente, son descartados o usados para producción de compost, productos con poco o ningún valor agregado (12–14).

En la actualidad existe interés en la obtención de compuestos bioactivos a partir de fuentes naturales y renovables, en este sentido los residuos de crustáceos puede ser una fuente barata para la recuperación de carotenoides (15,16).

De entre las diferentes técnicas de extracción se debe seleccionar aquellas que permitan optimizar recursos, condiciones de extracción y tiempos de extracción, y adicionalmente las que sean ambientalmente amigables y/o no representen un riesgo para su uso. La optimización es posible mediante el estudio del proceso de extracción o “cinética de extracción”. Para este fin existen diferentes modelos matemáticos que se han usado para describir el proceso de extracción (17–20).

Por lo anteriormente indicado, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar y modelar la extracción de astaxantina a partir de residuos de camarón mediante la técnica Soxhlet, usando solventes metanol, etanol y etanol+agua.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Substancias químicas

Solventes grado analítico: hexano, etanol, metanol marca Scharlau (Sentmenat, Barcelona, España).

2.2 Cáscaras de camarón

Los residuos de camarón fresco (*Litopenaeus vannamei*) provenientes de piscinas productoras en el cantón Durán de la Provincia del Guayas

(posición geográfica 2°10' Sur, 79° 49 Oeste). Estos residuos fueron clasificados descartando las cabezas y cualquier otra parte para dejar exclusivamente cáscaras de camarón. Este material fue lavado y secado en estufa de circulación de aire caliente (Kalstein, YR05265, Montpellier, Paris, Francia) durante 24 h a 45 °C, seguido del proceso de molido en un molino (Vieira, MCS280, Tatuí, Sao Paulo, Brasil). Las cáscaras de camarón fueron colocadas en sacos plásticos y almacenados en congelador (Indurama, RI-790NE, Cuenca, Azuay, Ecuador) a -18 °C para posteriores análisis.

2.3 Composición química

Las cáscaras de camarón fueron caracterizadas usando los métodos analíticos de la AOAC (21) para humedad (método 1934.01), grasa (extracto etéreo) (método 2003.06), proteína total (método 2001.11), cenizas (método 923.03) y carbohidratos totales.

2.4 Análisis de partículas

El material fue caracterizado con relación a tamaño, evaluando el diámetro medio de partícula y morfología, mediante microscopio óptico.

2.4.1 Diámetro medio de partícula

El diámetro medio de las cáscaras molidas fue determinado mediante la metodología sugerida por Gomide (22), que consiste en colocar una determinada masa de muestra molida y seca en un juego de tamices (Bronzinox, 3X2, Sao Paulo, Sao Paulo, Brasil), las series de Tyler usadas fueron mesh: 20, 40, 60, 80, 100, y posteriormente agitado durante 30 minutos en agitador de tamices (Retsch, AS-200, Haan, Renânia, Alemania). La masa retenida en cada tamiz fue medida en balanza analítica (Sartorius, Practum224-1S, Gottingen, Niedersachsen, Alemania), y el diámetro medio de las partículas fue calculado mediante la **Ecuación 1** y **Ecuación 2**.

$$\overline{d_s} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta l_i}{d_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta l_i}{d_i^3}} \quad (1)$$

$$\Delta l_i = \frac{m_i}{m_t} \quad (2)$$

Donde, $\overline{d_s}$ es el diámetro medio de las partículas (mm), m_i es la masa de la muestra retenida en el tamiz i (g), m_t es la masa total de la muestra (g), d_i es el diámetro del tamiz i y n es el número de las fracciones.

2.4.2 Microscopía óptica

La morfología de las partículas fue realizada mediante la observación a través de un microscopio óptico (Euromex, bScopeBS.1153-EPL, Arnhem, Guéldria, Holanda) con retícula graduada con divisiones de 0.01 mm.

2.5 Extracción

La técnica de extracción Soxhlet fue aplicada usando los solventes metanol, etanol y etanol+agua (1:1 v:v). La extracción consistió en 150 mL de solvente recirculando en 20 g de muestra seca en un aparato Soxhlet durante 5 h a la temperatura de ebullición del solvente usado.

Para verificar la temperatura del proceso de extracción y evaluar el efecto de la temperatura, se usó un registrador de temperatura (Extech, SDL200, Boston, Massachusetts, EUA) acoplado a termopares tipo K, que fueron colocados en el aparato Soxhlet en dos lugares, en el balón de extracción (T_{ext}) y en el balón de ebullición (T_{boil}).

Para la obtención de los datos de la curva de extracción, se realizaron procesos de extracción en diferentes tiempos: 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 min., tiempo necesario para completar 7 ciclos de extracción en el aparato Soxhlet.

Los solventes fueron retirados de los extractos en un evaporador rotativo (EYELA, OSB-2100, Tóquio, Honshu, Japón) equipado con enfriamiento y vacío, la temperatura de evaporación fue fijada en 40 °C y el vacío fue ajustado entre 500 y 600 mmHg. Posteriormente los extractos fueron colectados en frascos ámbar y almacenados en congelador (Indurama, RI-790NE, Cuenca, Azuay, Ecuador) a -10 °C para los análisis posteriores.

2.6 Métodos analíticos para extractos de cáscara de camarón

Los extractos obtenidos a partir de las cáscaras de camarón fueron evaluados con relación al rendimiento global y contenido de astaxantina total.

2.6.1 Rendimiento global

El rendimiento global Y (%) fue expresado como la relación entre la masa de extracto y la masa de materia prima en base seca, y fue obtenido como el valor promedio de la repetición de tres experimentos según la Ecuación 3.

$$Y[\%] = \frac{m_{\text{extracto}}}{m_{\text{materia prima}}} \times 100 \quad (3)$$

2.6.2 Cuantificación de astaxantina

La cantidad de astaxantina fue mediante el método propuesto por (16), que consiste en medir la absorbancia del extracto diluido en el solvente usado para extracción, a una longitud de onda de 470 nm en espectrofotómetro (Zuzi, 4255-50, Berrián, Navarra, España). La concentración de astaxantina viene dada por la Ecuación 4.

$$AST(\mu\text{g/g}) = A \times D \times 10^6 / 100 \times G \times d \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \quad (4)$$

Donde AST es la concentración de astaxantina en $[\mu\text{g/g}]$; A es la absorbancia; D es el volumen del extracto; G es la masa de la muestra en g; d es el ancho de la cubeta; y E el coeficiente de extinción.

2.7 Modelaje de las curvas de extracción

Las curvas de rendimiento global de extracción (Y) del fueron ajustadas a diferentes modelos que describen la extracción sólido-líquido, para evaluar su adecuación a dichos modelos. Los modelos evaluados fueron:

2.7.1 Modelo de Peleg

Este modelo describe la relación no exponencial entre la concentración del componente en función del tiempo según la Ecuación 5 (19).

$$C_t = C_0 + \frac{1}{K_1} + K_2 t \quad (5)$$

c_t es el rendimiento del componente en el tiempo t (%), c_0 es la concentración inicial en la fase líquida (rendimiento) en el tiempo $t=0$ ($c_0 = 0$ para todos los experimentos), t es el tiempo de extracción, K_1 es la constante de tasa de Peleg, y K_2 es la constante de capacidad de Peleg.

2.7.2 Modelo de Page

Este modelo matemático describe la relación exponencial entre la concentración del componente en función del tiempo, según la Ecuación 6 (19).

$$c_t = \exp(-kt^n) \quad (6)$$

2.7.3 Modelo de Transferencia de masa

Este modelo describe el proceso de extracción como dos fases, en la primera el solvente penetra la matriz y solubiliza el material a extraer y, posteriormente la mezcla solvente y material disuelto se difunde a través de la matriz hacia el solvente en el exterior. El proceso es eminentemente difusional, y así puede ser descrito mediante la segunda ley de Fick, Ecuación 7 (17):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 m}{\partial x^2} + \frac{C}{x} \frac{\partial m}{\partial x} \right) \quad (7)$$

m es la masa, x es la coordenada espacial, C es una constante y D_{eff} es la difusividad efectiva. Esta ecuación posee la solución general en la forma descrita en la Ecuación 8 para esferas, y en la

$$\frac{\bar{m} - m_e}{m_0 - m_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{D_{\text{eff}} t}{l_0^2} \right] \quad (8)$$

$$\frac{\bar{m} - m_e}{m_0 - m_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_{\text{eff}} t}{R_e^2} \right] \quad (9)$$

Si la solución es truncada en el primer término, se simplifica a Ecuación 10 (19).

$$\ln \left(\frac{C_{\text{eq}}}{C_{\text{eq}} - c} \right) = a + K_{\text{obs}} t \quad (10)$$

c es la concentración del componente de interés, a es una constante y k_{obs} contiene la difusividad efectiva que se asume constante para todo el proceso y C_{eq} es la concentración de equilibrio.

2.7.4 Modelo Exponencial o cinética de reacción de primer orden

Este modelo sugiere que la tasa de extracción es directamente afectada por la concentración

del compuesto. La expresión viene dada por la Ecuación 11.

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_s - C_t}\right) = Kt \quad (11)$$

Donde C_s es la concentración en equilibrio, y C_t es la concentración en un tiempo t , ambos en la fase líquida, y k es la constante de la cinética del modelo Exponencial (20).

2.7.5 Modelo Logarítmico

Este modelo sugiere que la tasa de extracción es directamente afectada por la concentración del compuesto como una función logarítmica cuya expresión viene dada por la Ecuación 12.

$$C_t = a \log(t) + b \quad (12)$$

Donde C_t es la concentración en un tiempo t , y b son las constantes de la cinética del modelo Logarítmico (19).

2.7.6 Modelo de Arrhenius

Este modelo plantea el efecto de la temperatura en las constantes de la cinética. La expresión viene dada por Ecuación 13.

$$\ln(k) = \ln(k_0) \pm \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

Donde k_0 es la constante del modelo, R la constante universal de los gases (8.314 J / mol K) y T la temperatura absoluta (K) (18).

2.8 Análisis estadístico

Todos los ensayos y análisis se realizaron por triplicado y se expresaron como media $\pm$ desviación estándar. Análisis de varianza (*one way ANOVA*) fue usado para determinar la significancia de la diferencia entre las medias, y la prueba de Tukey para comparación múltiple de medias ($p < 0.05$). El análisis estadístico fue realizado usando el software PYTHON versión 3.12 (Python Software Foundation, Wilmington, Delaware, United States). La predicción de cada modelo fue evaluada mediante el coeficiente de determinación R^2 , RMSE (*Root Mean Squared Error*) y MBE (*Mean Bias Error*).

III. RESULTADOS

El presente estudio evidenció la posibilidad de recuperación de astaxantina a partir de residuos de camarón, usando etanol, metanol y etanol+agua como solventes, y a partir de estos datos se realizó un modelaje matemático del proceso de extracción, que representa la variación de rendimiento global (Y) en función del tiempo.

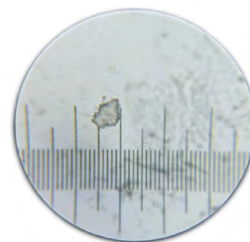
3. 1 Caracterización de la materia prima

La **Tabla 1** presenta el análisis proximal de la materia prima, cáscaras de camarón.

Componente	%
Proteína	43.8
Cenizas	20.1
Grasa	0.43
Humedad (inicial)	78.0
Humedad (final)	9.2
Carbohidratos	26.5

Tabla 1. Composición (%) de las cáscaras de camarón

La **Figura 1** muestra el análisis microscópico de la morfología de la materia prima, cáscaras de camarón.



3. 2 Rendimiento de extracción

El rendimiento global (Y%), cantidad de astaxantina y las temperaturas de extracción (T_{ext}) y ebullición (T_{boil}) para cada uno de los solventes se muestran en la Tabla 2.

Solvente	Índice de polaridad (24)	T_{ext} [°C]	T_{boil} [°C]	Rendimiento Global (Y%)	Astaxantina [µg/g]
Etanol	5.2	71.0 $\pm$ 0.2 ^a	77.3 $\pm$ 0.1 ^a	2.95 $\pm$ 0.03 ^a	292.2 $\pm$ 7.0 ^a
Metanol	5.1	69.0 $\pm$ 0.1 ^b	76.9 $\pm$ 0.2 ^a	2.14 $\pm$ 0.06 ^b	296.0 $\pm$ 3.8 ^a
Eta-nol+A-gua	7.1	73.4 $\pm$ 0.2 ^c	80.7 $\pm$ 0.4 ^b	3.75 $\pm$ 0.13 ^c	234.0 $\pm$ 15.8 ^b

Tabla 2. Rendimiento global (Y %), astaxantina y temperaturas de extracción (T_{ext}) y ebullición (T_{boil}) según el tipo de solvente

La misma letra minúscula en la misma columna significa que no hubo diferencia estadística cuando comparados los diferentes solventes a un nivel de confianza de 95%.

3. 3 Modelaje de la curva de extracción

El rendimiento global (Y) obtenido a partir del proceso de extracción de cáscaras de camarón fue modelado evaluando su ajuste a diferentes modelos. Los parámetros/constantes de cada modelo, así como el coeficiente de determinación R^2 , RMSE (*Root Mean Squared Error*) y MBE (*Mean Bias Error*) se presentan en la **Tabla 3**. En la **Figura 2**, se muestran dichos modelos y los datos experimentales.

Solvente	Modelo	Parámetros	R^2	RMSE	MBE
Etanol	Peleg	$K_1 = 35.5290$ $K_2 = 0.1772$	0.9843	0.0886	0.0078
	Page	$k = -0.0500$ $n = 0.5661$	0.8269	0.2944	0.0866
	Logaritmico	$a = 2.5173$ $b = -3.0641$	0.9597	0.1418	0.0202
	Exponencial	$k = 2.2616$	0.6129	0.4402	0.1938
	Transferencia de masa	$a = 2.8027$ $K_{obs} = 0.9147$	0.9597	0.1420	0.0202
Metanol	Peleg	$K_1 = 30.9532$ $K_2 = 0.3292$	0.9786	0.0654	0.0043
	Page	$k = -0.0500$ $n = 0.4930$	0.7038	0.2429	0.0590
	Logaritmico	$a = 1.6032$ $b = -1.6326$	0.9780	0.0662	0.0044
	Exponencial	$k = 2.8626$	0.7306	0.2317	0.0537
	Transferencia de masa	$a = 2.3449$ $K_{obs} = 1.4363$	0.9780	0.0662	0.0044
Etanol+Agua	Peleg	$K_1 = 16.4053$ $K_2 = 0.1802$	0.9337	0.2218	0.0492
	Page	$k = -0.1353$ $n = 0.4359$	0.8462	0.3378	0.1141
	Logaritmico	$a = 3.0085$ $b = -3.1082$	0.9249	0.2361	0.0558
	Exponencial	$k = 1.5477$	0.6841	0.4842	0.2344
	Transferencia de masa	$a = 2.3789$ $K_{obs} = 0.7654$	0.9249	0.2361	0.0558

Tabla 3. Ajuste de datos de rendimiento global (Y) a diferentes modelos

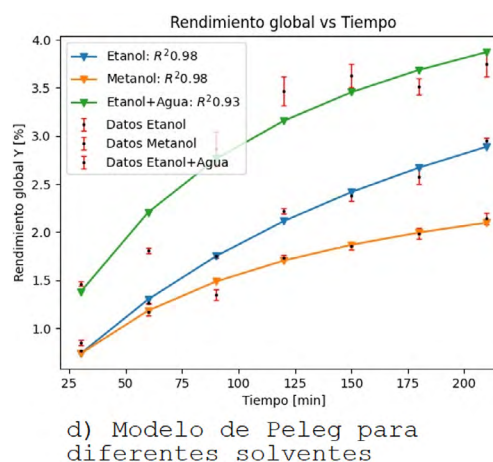
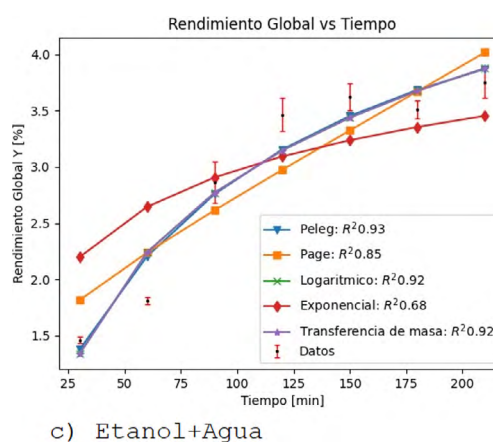
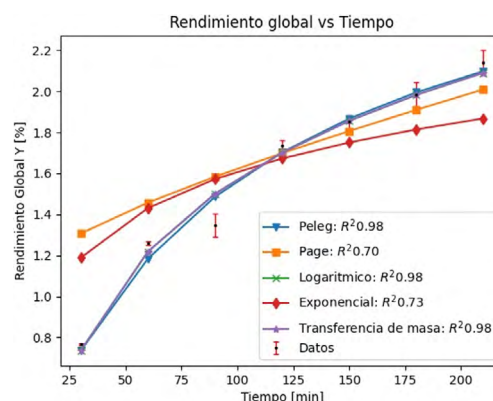
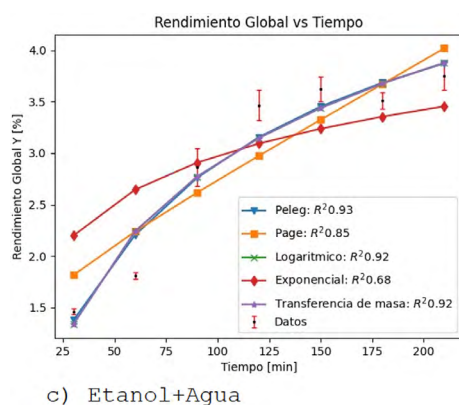


Figura 2. Curvas de extracción de cáscaras de camarón y modelado de datos

3. 4 Influencia de la temperatura en el proceso de extracción

El efecto de la temperatura en la cinética de extracción es presentado en la Figura 3, que, mediante la ecuación de Arrhenius, relaciona el efecto de la variación de la temperatura en la constante de la cinética de extracción.

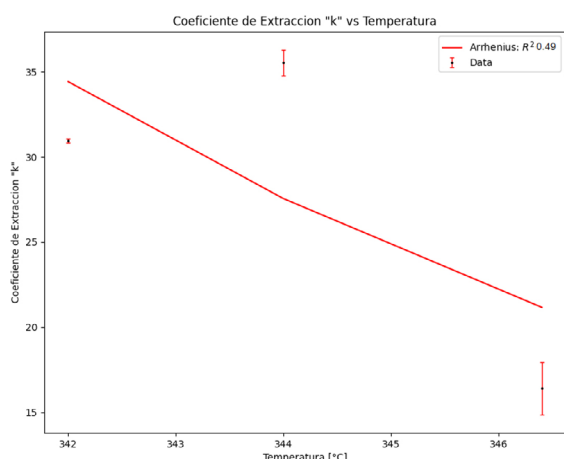


Figura 3. Influencia de la temperatura en la cinética de extracción

IV. DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la materia prima

La materia prima, cáscaras de camarón presentaron en su composición **Tabla 1**, como componentes mayoritarios proteína y carbohidratos.

Los residuos utilizados presentan valores semejantes a los reportados para camarón rosado (*Farfantepenaeus subtilis*) (23) debido probablemente a que la presente investigación usó como materia prima, exclusivamente cáscaras, separando patas y cabezas que potencialmente pueden contener más grasa.

El diámetro medio de partícula de la harina de cáscaras de camarón fue de 0.07 mm, inferior al reportado por (23), y como puede observarse en la **Figura 1**, las partículas tienen forma de placas. El presentar este tipo de geometría afecta el proceso de extracción, pues el parámetro característico: Longitud o espesor de placa es diferente en las 3 dimensiones (x, y, z), y en un proceso de extracción dominado por la fase difusional, este parámetro es relevante como lo señala (23), debido a que al reducir el tamaño se aumenta la relación superficie volumen lo que favorece procesos de transferencia de calor y masa.

El mayor rendimiento fue obtenido para la mezcla de solventes etanol+agua, y el menor rendimiento para el caso de metanol, esto puede estar relacionado a que en el caso de la mezcla de etanol+agua, el agua permite la hidratación de la matriz, lo que a su vez provoca el hinchamiento

lo que permite o favorece la difusión y extracción del componente en cuestión (24,25), así también puede deberse a que con esta combinación de solventes, que presentan una característica polar (índice de polaridad 7.1) fue posible extraer compuestos de carácter polar presentes en la matriz como carbohidratos o proteínas, y de estos componentes, como mostrado en la **Tabla 1**, las proteínas son una parte importante (43.8%) de la materia prima usada en el presente estudio.

El mejor rendimiento del contenido de astaxantina en el presente estudio (296.0 µg/g), obtenido con metanol, es mayor al resultado reportado por (48.64 µg/g) obtenido con acetona por (16) para residuos de camarón, esto puede deberse a que el estudio indicado usó residuos (cabeza, patas, etc.) y en el presente estudio, se clasificó y usó principalmente cáscaras, además debido a que el tamaño de molécula del metanol es menor y puede difundirse más fácilmente en la matriz (25). Sin embargo, desde una perspectiva de aplicación real, el uso de metanol como solvente para la recuperación de astaxantina para consumo animal o humano no es adecuado por las limitaciones relacionadas a toxicidad del metanol, por lo que el solvente adecuado es el etanol, además de que no hubo diferencia estadística ($p < 0.05$) cuando comparados los rendimientos de astaxantina para el caso del metanol y el etanol.

4.2 Rendimiento de extracción

El menor valor para la mezcla de solventes etanol+agua, esto puede ser explicado por 2 motivos, el primero, la polaridad, la astaxantina presenta características apolares (2), y como estos solventes poseen la menor polaridad y muy cercana según el índice de polaridad (26), fueron los que lograron solubilizar y transportar mayor cantidad de este componente, y, en segundo lugar, el efecto negativo que tiene la temperatura en este compuesto, ya que al ser extremadamente termosensible (2,3,7), será afectado por temperaturas más altas, en este caso la mezcla etanol+agua posee el punto de ebullición más elevado, lo que generará más daño en este componente.

Con relación al rendimiento global, la temperatura de extracción más elevada con relación a los otros solventes también puede explicar el elevado rendimiento asociado a la mezcla etanol+agua, pues a mayor temperatura disminuye la

viscosidad del solvente y además favorece el proceso difusional (movimiento molecular) (25), sin embargo, no siempre un mayor rendimiento se refleja en la selectividad de los compuestos obtenidos.

4.3 Modelaje de la curva de extracción

Como puede observarse en la **Tabla 3** y **Figura 2** a, b y c, los datos experimentales de los procesos de extracción con solventes etanol, metanol y etanol+agua, son descritos de mejor manera por los modelos de Peleg (R^2 varía entre 0.93 y 0.98), transferencia de masa (R^2 varía entre 0.92 y 0.98) y logarítmico (R^2 varía entre 0.92 y 0.98).

Aunque de que todos los modelos poseen dos constantes, excepto el modelo exponencial, el modelo de Peleg describe de mejor manera los datos ya que posee el coeficiente de determinación más alto y menor RMSE y MBE. En la literatura se reportan varios modelos para describir los procesos de extracción, y dependiendo de la variable analizada (rendimiento o soluto de interés), solvente, técnica de extracción, condiciones de proceso, etc. (19,26–31), por lo que establecer comparaciones con los resultados obtenidos en el presente estudio es difícil y complejo.

El modelo de Peleg es un modelo empírico que relaciona los datos experimentales a dos constantes, K_1 y K_2 . K_1 se relaciona con la constante de la fase inicial de extracción ($t \rightarrow 0$) y, K_2 se relaciona con la constante de la fase final de extracción, es decir con la concentración de equilibrio ($t \rightarrow \infty$) (31), es decir el proceso de extracción podría ser caracterizado, al igual que un proceso de secado, en dos fases, la fase de tasa constante, en la cual el soluto está fácilmente disponible para ser solubilizado y arrastrado por el solvente, y otra fase difusiva, en la que el soluto ya no está fácilmente disponible, sino que por el contrario, es un proceso eminentemente difusivo, por lo que la tasa de extracción disminuye.

Puede observarse que el valor de K_1 , relacionado con tasa de extracción inicial, para el caso del solvente etanol+agua es menor, lo que implica una mayor tasa de extracción inicial (mayor inclinación de la curva), y por el contrario para el caso de los solventes etanol y metanol, K_1 es mayor, lo que implica una menor tasa de extracción.

Al analizar el valor de K_2 , relacionado con la concentración de equilibrio, K_2 es menor para la mezcla etanol+agua, lo que implica mayor valor de la concentración de equilibrio, y para el caso de metanol, mayor valor de K_2 , menor concentración de equilibrio.

Esto se confirma al observar la **Figura 2** (d) en la que se observa el ajuste de los datos de los tres solventes usados, etanol, metanol y etanol+agua al modelo de Peleg, mientras más plana es la figura, es indicativo que el proceso es eminentemente difusional, este es el caso del solvente metanol, la constante K_2 es mayor para este solvente. Esto probablemente debido a que se está evaluando el rendimiento global, y al estar presentes solutos polares, para extraer los solutos apolares es necesaria la difusión del solvente en la matriz. De igual manera, se observa que para el caso del solvente etanol+agua, alcanza más rápido un rendimiento elevado, aproximadamente 120 minutos, lo que sugiere que el solvente arrastra fácilmente los solutos, probablemente debido a la presencia de solutos polares y además del efecto de hinchamiento de la matriz lo que favorece procesos difusionales de los solutos y el solvente.

4.4 Influencia de la temperatura en el proceso de extracción

Al evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de extracción mediante la ecuación de Arrhenius, conforme a **Figura 3**, el ajuste de los datos al modelo es bajo ($R^2 = 0.49$), esto puede estar relacionado a que el efecto de la temperatura esté asociado efectos derivados de la naturaleza del solvente como: polaridad, densidad, viscosidad, tensión superficial (32). Como se observa en la **Tabla 2**, a mayor temperatura de extracción, mayor polaridad. A partir del ajuste de datos al modelo de Arrhenius, puede observarse que a mayor temperatura, el valor de la constante K_1 disminuye, lo que a su vez implica una mayor tasa de extracción inicial (mayor inclinación de la curva), esto puede estar relacionado al efecto favorable que tiene el incremento de temperatura en las interacciones a nivel molecular, mayor movimiento molecular lo que implica mayor difusión, así como también en las propiedades del solvente, pues al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad, lo que disminuye la resistencia al flujo del solvente.

V. CONCLUSIONES

Los extractos obtenidos a partir de cáscaras de camarón (*Litopenaeus vannamei*), presentaron importante concentración de astaxantina, dependiendo del solvente usado. El mayor contenido de astaxantina fue obtenido para los solventes etanol y metanol, 292.2 y 296.0 µg/g respectivamente.

La modelización los datos de rendimiento global de extracción evidenció que el modelo de Peleg se ajusta con mayor precisión al proceso de extracción, se obtuvieron coeficientes de determinación R^2 de 0.93 para para la mezcla etanol+agua y 0.98 para el etanol y metanol.

De manera general, las cáscaras de camarón, representan una fuente renovable de astaxantina compuesto de elevado valor, y es necesaria más investigación evaluando otras técnicas de extracción o análisis para caracterizar los compuestos presentes en lo extractos.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos reconocer el apoyo técnico/científico brindado por *Yurakuna Food Research Centre*, Quito, Ecuador, y a la UODIDE-UTA que apoyó esta investigación asociada al Proyecto Resolución UTA-CONIN-2025-00140-R.

VII. REFERENCIAS

1. Hu J, Lu W, Lv M, Wang Y, Ding R, Wang L. Extraction and purification of astaxanthin from shrimp shells and the effects of different treatments on its content. *Rev Bras Farmacogn*. 2019;29(1):24–29.
2. Ravishankar G, Rao R, editors. *Global Perspectives on Astaxanthin: From Industrial Production to Food, Health, and Pharmaceutical Applications*. London: Elsevier Academic Press; 2021.
3. Pond Tech. Astaxanthin is Nature's Strongest Antioxidant [Internet]. 2019 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://pondtech.com/astaxanthin/>
4. Transparency Market Research. Astaxanthin Market Size – Global Industry Report 2022–2032 [Internet]. 2019 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.transparencymarketresearch.com/astaxanthin-market.html>
5. Cheong J, Muskhazli M. Turning leftover to treasure: An overview of astaxanthin from shrimp shell wastes. In: Ravishankar G, Rao R, editors. *Global Perspectives on Astaxanthin: From Industrial Production to Food, Health, and Pharmaceutical Applications*. London: Elsevier Academic Press; 2021. p. 253–279.
6. Morales-Carvajal J, Villabona-Nuncira R, Gonzalez-Delgado D, Barajas-Ferreira C, Barajas-Solano A. Technical-economic prefeasibility study of astaxanthin production system from *H. pluvialis* microalgae in Colombia [Internet]. *Indian J Sci Technol*. 2018 Sep 5;11(34):1–8 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://indjst.org/articles/technical-economic-prefeasibility-study-of-astaxanthin-production-system-from-h-pluvialis-microalgae-in-colombia>
7. OrbisResearch. Astaxanthin Market to Grow at 2.4% CAGR to hit \$91 million [Internet]. 2019 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/06/19/1871148/0/en/Astaxanthin-Market-to-Grow-at-2-4-CAGR-to-hit-91-million-by-2025-Global-Analysis-by-Size-Demand-Trends-Top-10-Players-Sales-Revenue-and-Growth-Forecast-Orbis-Research.html>
8. Panis G, Carreon J. Commercial astaxanthin production derived by green alga *Haematococcus pluvialis*: A microalgae process model and a techno-economic assessment all through production line. *Algal Res*. 2016 Sep 1;18:175–190.
9. Industry-experts. Global Astaxanthin Market Size, Outlook 2024–2030 [Internet]. 2015 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://industry-experts.com/verticals/nutraceuticals/global-astaxanthin-market-sources-technologies-and-applications>
10. Nguyen K. Astaxanthin: A comparative case of synthetic vs natural production [Internet]. *Chem Biomol Eng*. 2013 Jan 1;52(4):772–788 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://trace.tennessee.edu>

edu/utk_chembiopubs/94

11. Boyd C, Davis R, Wilson A, Marcillo F, Brian S, McNevin A. Resource use in whiteleg shrimp *Litopenaeus vannamei* farming in Ecuador [Internet]. J World Aquac Soc. 2021 Aug 1;52(4):772–788 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/jwas.12818>
12. Alarcon A. Proyecto de prefactibilidad, para la exportación de harina de cabeza de camarón de cultivo hacia Colombia para la elaboración de un sazónador en la ciudad de Medellín período 2013–2018 [Bachelor thesis] [Internet]. Quito: UTE; 2014 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://repositorio.ute.edu.ec/entities/publication/34ac828f-c2e3-4110-a6a6-e4d53201e278>
13. La Hora. Cáscara de camarón reduce el impacto de curtiembres [Internet]. 2018 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.lahora.com.ec/archivo/Cascara-de-camaron-reduce-el-impacto-de-curtiembres-20181024-0097.html>
14. Alvarado F. Análisis de factibilidad de la exportación de cáscaras de camarón como materia prima para la industria farmacéutica china: Investigación de mercado [Bachelor thesis] [Internet]. Guayaquil: Univ. Casa Grande; 2013 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://dspace.casagrande.edu.ec/items/412f549d-beba-4f33-8f91-95878180fe82>
15. Armenta-López R, Guerrero L, Huerta S. Astaxanthin extraction from shrimp waste by lactic fermentation and enzymatic hydrolysis of the carotenoprotein complex [Internet]. J Food Sci. 2002 Apr 1;67(3):1002–1006 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09443.x>
16. Dalei J, Sahoo D. Extraction and characterization of astaxanthin from the crustacean shell waste from shrimp processing industries [Internet]. IJPSR. 2015 Jun 1;6(6):2532–2537 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://ijpsr.com/bft-article/extraction-and-characterization-of-astaxanthin-from-the-crustacean-shell-waste-from-shrimp-processing-industries/>
17. Crank J, McFarlane N, Newby J, Paterson G, Pedley J. Diffusion processes in environmental systems [Internet]. Salisbury: Macmillan; 1981. 160 p. [cited 2024 Feb 28]. Available from: https://books.google.com/books/about/Diffusion_Processes_in_Environmental_Sys.html?id=4dJyQgAACAAJ
18. Lopez G, Brousse M, Vergara M, Gonzalez A, Cruz N, Linares R. Cinética de extracción acuosa de compuestos fenólicos a partir de hojas de yerba mate elaborada [Internet]. Rev Cienc Tecnol. 2021 Nov 15;36(1):30–38 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.fceqyn.unam.edu.ar/recyt/index.php/recyt/article/view/690/680>
19. Yiğitarıslan S. Modeling of solid-liquid extraction of total phenolics from *Capsicum annum* L. J Turk Chem Soc Sect B Chem Eng [Internet]. 2017;1(1):43–60 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jotcsb/issue/31518/345317>
20. Yulianto ME, Jos B, Budiyo B. Kinetic modelling of liquid-solid extraction of bioactive compounds from ginger waste using subcritical water [Internet]. JST. 2023 Jun 16;21(1):28–35 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://journal.unnes.ac.id/nju/sainteknol/article/view/44589>
21. AOAC International. Official Methods of Analysis [Internet]. 22nd ed. Gaithersburg: AOAC International; 2023 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.aoac.org/official-methods-of-analysis/>
22. Gomide R. Operações Unitárias, Vol. 1 Operações com Sistemas Sólidos Granulares [Internet]. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro; 1983 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://archive.org/details/reynaldo-gomide-operacoes-unitarias-vol-1-operacoes-com-sistemas-solidos-granul>
23. da Silva A, Rodrigues B, da Silva L, Rodrigues A. Drying and extraction of astaxanthin from pink shrimp waste (*Farfantepenaeus subtilis*): the applicability of spouted beds [Internet]. Food Sci Technol. 2018 Jul 30;38(3):454–461 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.scielo.br/j/cta/a/XBxk3fsmhCrJDg6zLX9TwgB/?lang=en>

24. Cadena-Carrera S. Avaliação da atividade biológica in vitro de extratos obtidos de folhas de guayusa (*Ilex guayusa* L.) por técnicas a baixa e alta pressão [PhD thesis] [Internet]. Florianopolis: Universidade Federal de Santa Catarina; 2019 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215409>
25. Tramontin D, Cadena-Carrera S, Bella-Cruz A, Bella Cruz C, Bolzan A, Quadri M. Biological activity and chemical profile of Brazilian jackfruit seed extracts obtained by supercritical CO₂ and low pressure techniques [Internet]. *J Supercrit Fluids*. 2019 Oct 1;152:104551 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844619302001>
26. Musa K, Abdullah A, Jusoh K, Subramaniam V. Antioxidant activity of pink-flesh guava (*Psidium guajava* L.): effect of extraction techniques and solvents [Internet]. *Food Anal Methods*. 2011 Mar 1;4(1):100–107 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-010-9139-3>
27. Simeonov E, Yaneva Z, Chilev C. Kinetics of green solid-liquid extraction of useful compounds from plant materials: kinetics coefficients and modeling [Internet]. *Green Process Synth*. 2018 Feb 23;7(1):68–73 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/gps-2016-0179/html>
28. Winitorn A, Douglas P, Douglas S, Pongampai S, Teppaitoon W. Modeling the extraction of valuable substances from natural plants using solid–liquid extraction [Internet]. *Chem Eng Commun*. 2008 Nov;195(11):1457–1468 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986440801967288>
29. Agu C, Menkiti M, Ohale PE, Ugonabo V. Extraction modeling, kinetics, and thermodynamics of solvent extraction of *Irvingia gabonensis* kernel oil, for possible industrial application [Internet]. *Eng Rep*. 2021 Apr 1;3(4):e12306 [cited 2024 Feb 28]. Available from: [/doi/pdf/10.1002/eng2.12306](https://doi/pdf/10.1002/eng2.12306)
30. Honarvar B, Sajadian S, Khorram M, Samimi A. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds [Internet]. *Braz J Chem Eng*. 2013 Jan;30(1):159–166 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/jVxnChVNJtm4yx6BSDrQnCz/>
31. Karacabey E, Bayindirli L, Artik N, Mazza G. Modeling solid–liquid extraction kinetics of trans-resveratrol and trans- ϵ -viniferin from grape cane [Internet]. *J Food Process Eng*. 2013 Feb 1;36(1):103–112 [cited 2024 Feb 28]. Available from: [/doi/pdf/10.1111/j.1745-4530.2011.00660.x](https://doi/pdf/10.1111/j.1745-4530.2011.00660.x)
32. Almohasin J, Balag J, Miral V, Moreno R, Tongco L, Lopez E. Green solvents for liquid–liquid extraction: recent advances and future trends [Internet]. *Eng Proc*. 2023 Nov 15;56(1):174 [cited 2024 Feb 28]. Available from: <https://www.mdpi.com/2673-4591/56/1/174/htm>