



Società Chimica Italiana  
Divisione di  
Didattica Chimica

## VII SCUOLA NAZIONALE DI DIDATTICA DELLA CHIMICA "GIUSEPPE DEL RE"

*La Chimica per uno sviluppo sostenibile e l'educazione civica*

Bertinoro (FC), 6 - 9 ottobre 2022

---

Riciclo & Materie Plastiche

## ESTRAZIONE CHITOSANO DA GUSCI DI GAMBERO

Produzione di un film biodegradabile

Anna Maria Madaio

IIS «B. Focaccia» Salerno

# Chitina

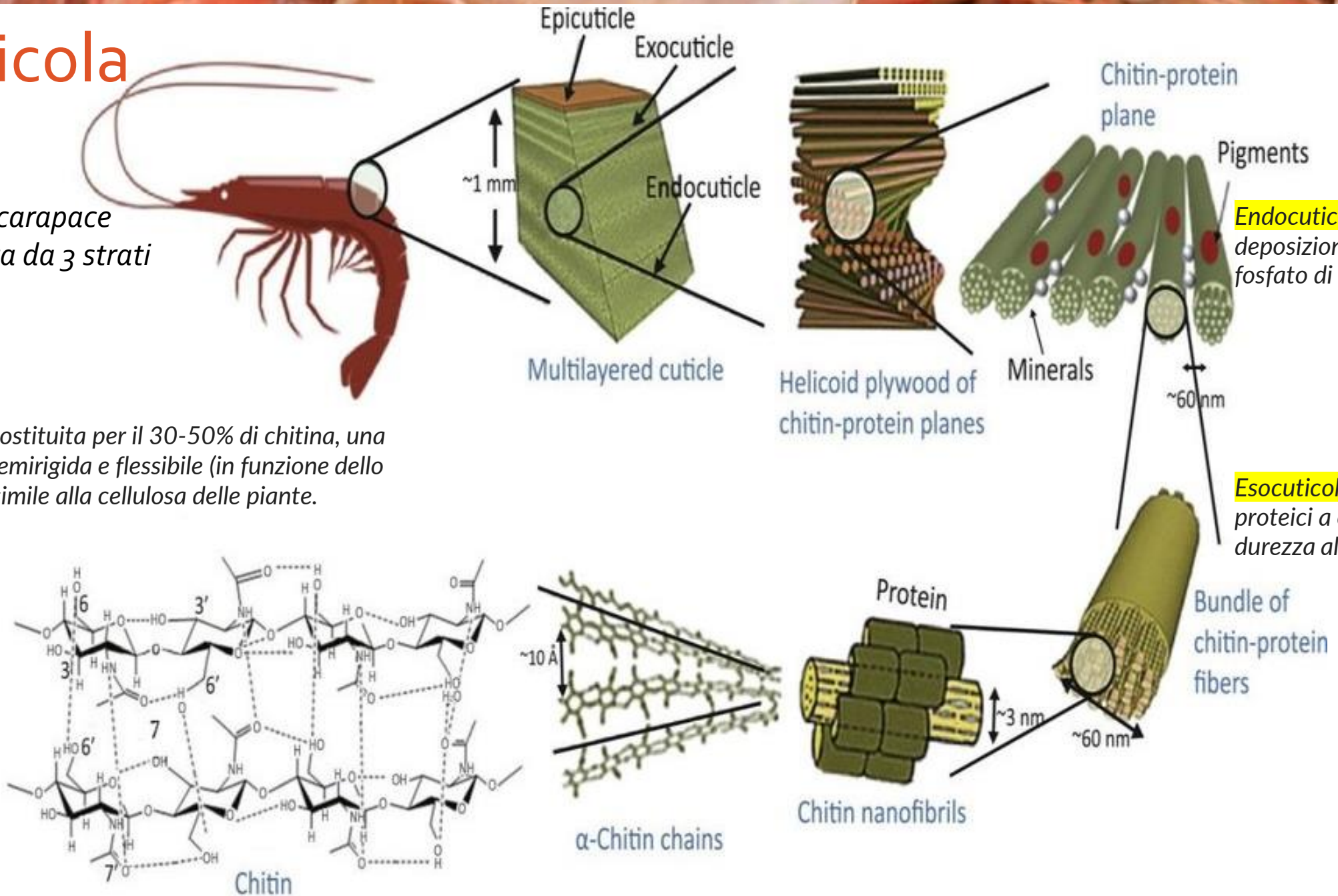
- polisaccaride più abbondante dopo la cellulosa.
- estratta dagli esoscheletri di gamberetti, granchi, aragoste e dalle pareti cellulari fungine .
- polimero altamente insolubile in acqua e nella maggior parte dei solventi organici e quindi scarsamente biodegradabile, con usi e applicazioni limitate.



# Cuticola

forma il carapace  
è formata da 3 strati

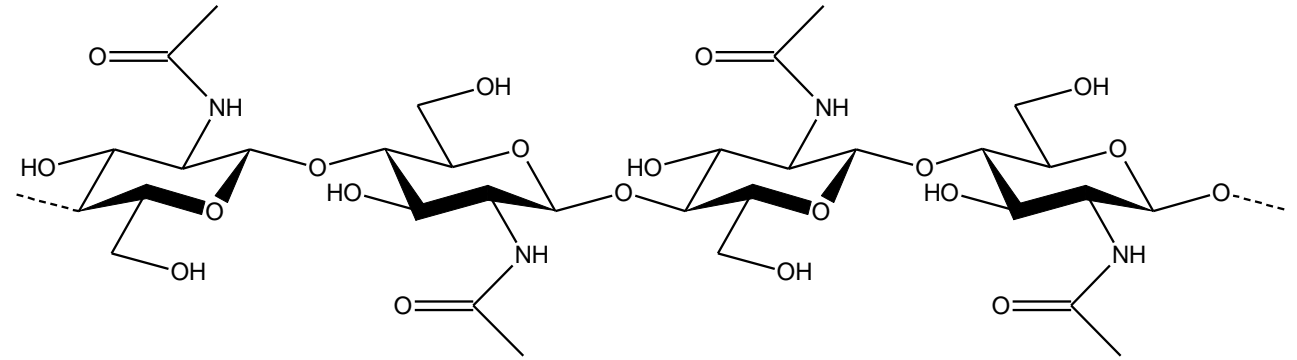
**Cuticola:** costituita per il 30-50% di chitina, una sostanza semirigida e flessibile (in funzione dello spessore) simile alla cellulosa delle piante.



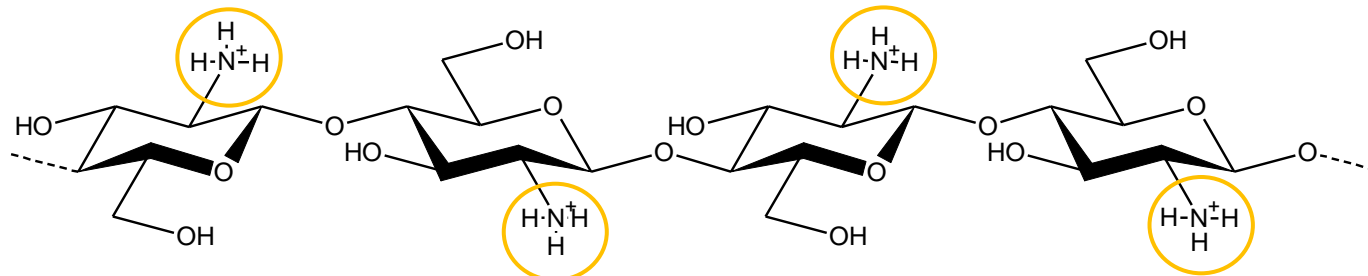


# Chitina e Chitosano

Chitina: altamente insolubile in acqua e nella maggior parte dei solventi organici



**Chitina**: poli- $\beta$ -1,4-N-acetil-D-glucosamina



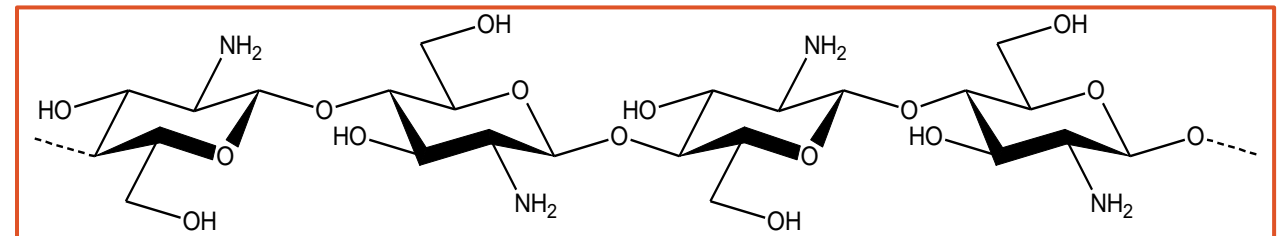
solubile in mezzo acquoso acido  
principalmente a pH < 6,0  
base debole ( $pK_a = 6,3$ ) a causa della  
presenza di gruppi amminici carichi  
positivamente



A pH > 6,0 i gruppi amminici dei residui di chitosano  
vengono deprotonati e il biopolimero perde la sua  
carica portando a un polimero insolubile.

il grado di deacetilazione varia dal 56 al 99%, ma per una buona solubilità del chitosano è  
necessaria una deacetilazione almeno dell'85%, raggiungibile con NaOH concentrata

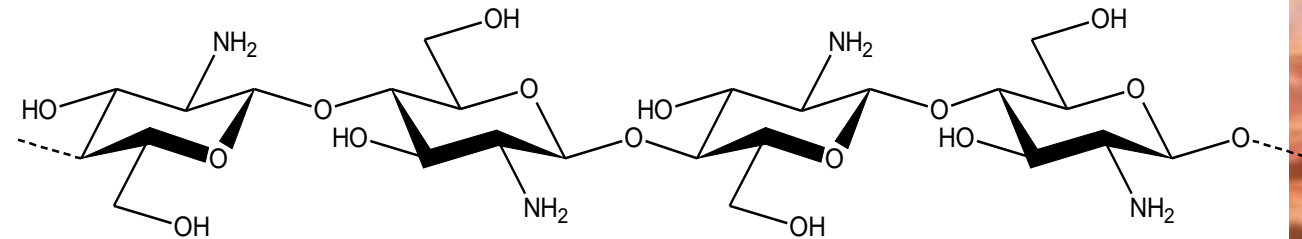
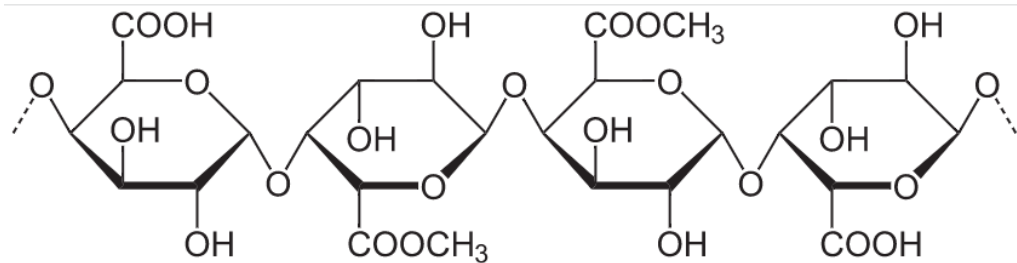
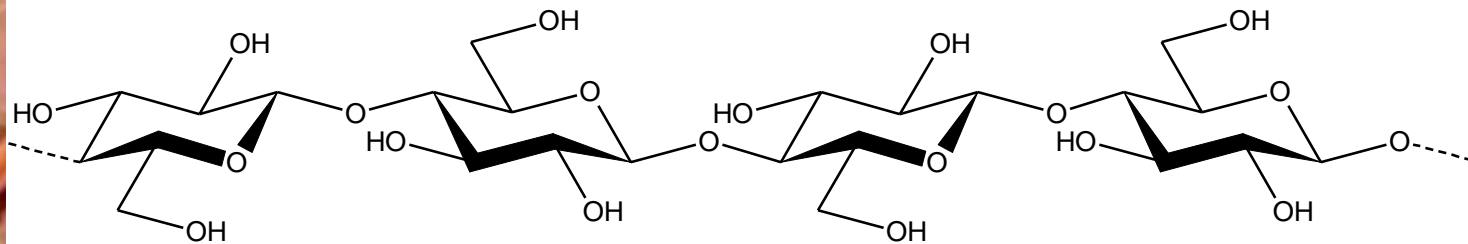
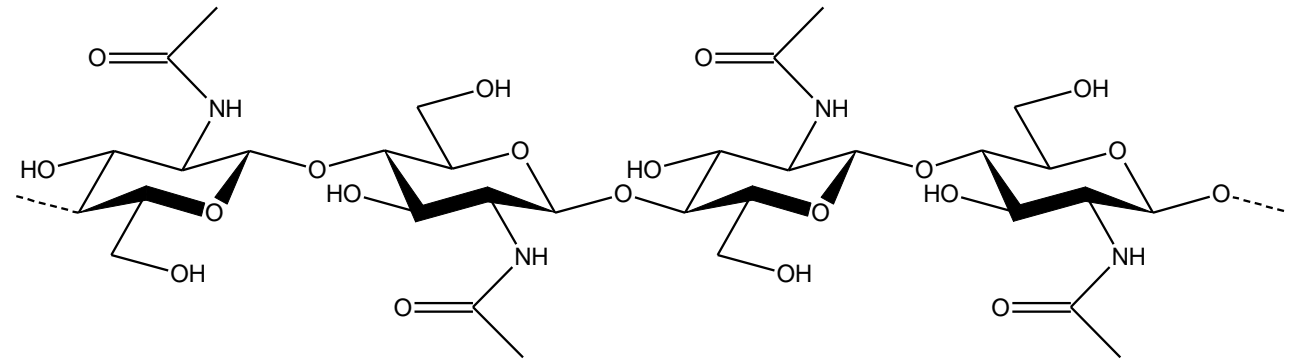
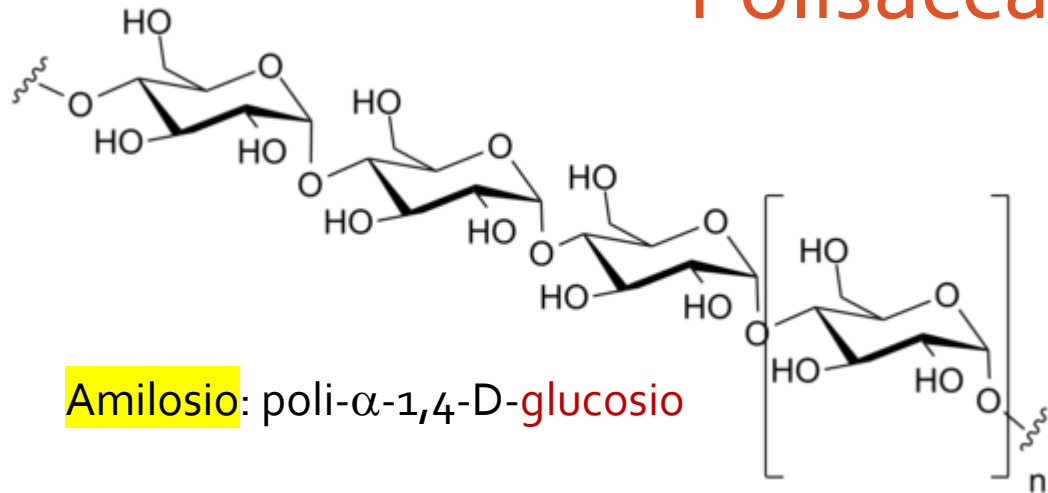
Deacetilazione  
(diverso grado di deacetilazione  
in base alla concentrazione di  
NaOH usata).



**Chitosano**: poli- $\beta$ -1,4-D-glucosamina

Chitosano: insolubile in acqua; la sua  
solubilità aumenta in soluzioni  
acquose acide diluite.

# Polisaccaridi a confronto



# Proprietà e Applicazioni Chitosano

Altamente biocompatibile grazie alla sua biodegradabilità, bioadesività e bioattività. Atossico e antimicrobico.

## Alcune applicazioni

### **Industria alimentare:**

Chiarificazione succhi di frutta per precipitazione delle pectine

### **Campo biomedico:**

Ingegneria dei tessuti, fili da sutura, bende ed anche pelle sintetica (poiché è degradabile dagli enzimi endogeni e non ha effetti allergici)

### **Campo ambientale:**

Chiarificazione delle acque contenenti proteine derivanti dalla lavorazione di frutta, carne, pesce e latte.

Purificazione dell'acqua da metalli pesanti in quanto agente chelante per i metalli. L'affinità del chitosano per gli ioni metallici ha il seguente ordine:  $\text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Mn}^{2+} \ll \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ .

# Chitosano: attività antimicrobica

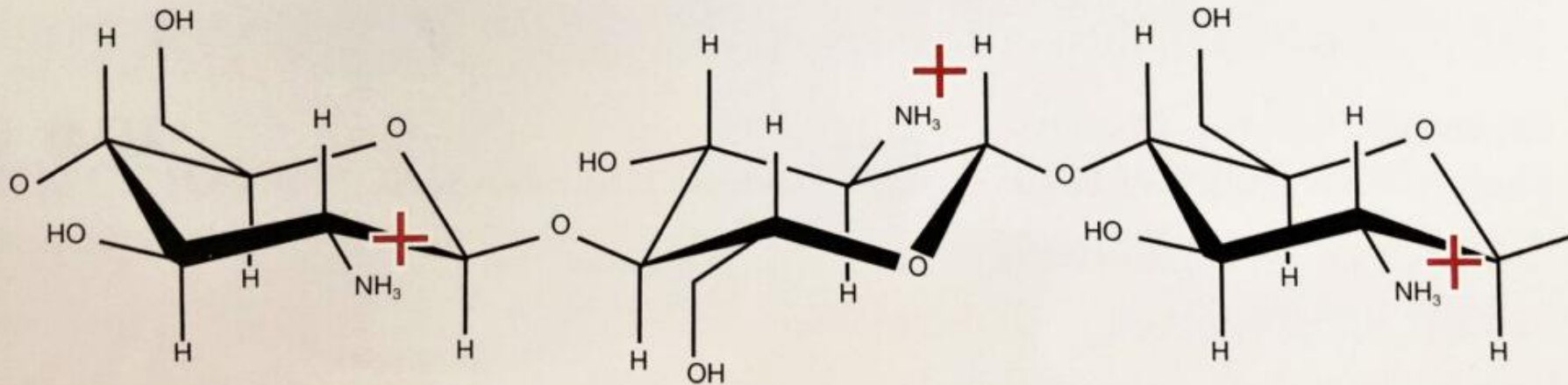
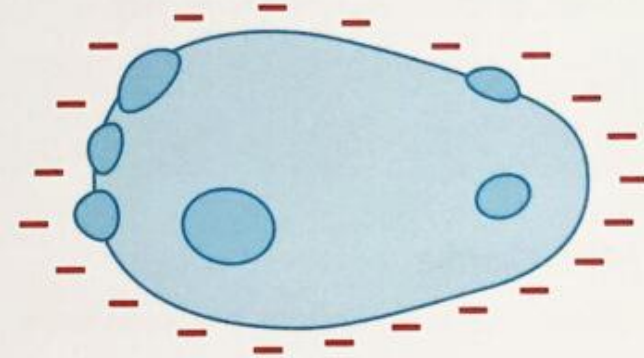
Il chitosano ha un'attività antimicrobica ad ampio spettro contro i batteri Gram-positivi e Gram-negativi

## COME FUNZIONA IL CHITOSANO?

A pH del vino (acido): il chitosano ha carica **positiva** i microrganismi hanno carica **negativa**.

Il chitosano si lega con la parete cellulare dei micro organismi provocando:

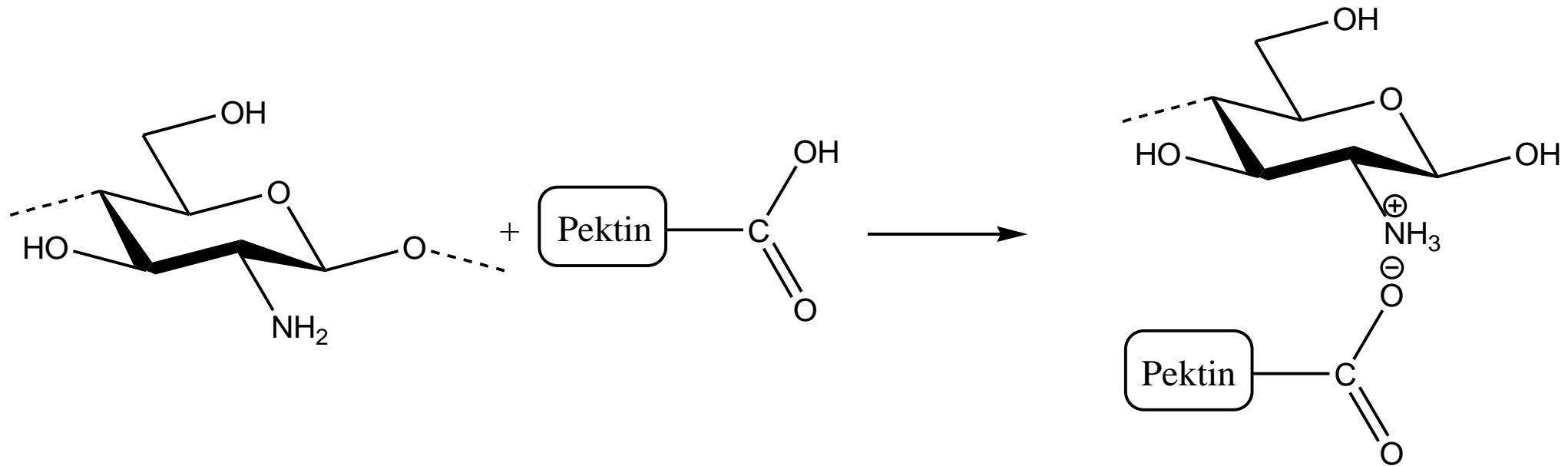
- malfunzionamento della cellula
- precipitazione del complesso chitosano-cellule



Come agisce il Chitosano nel vino? <https://www.youtube.com/watch?v=8-nWwfJx1RE>

# Chitosano: agente flocculante

Chiarificazione succhi di frutta per interazione con le pectine







# LABORATORIO

---

Estrazione Chitosano da gusci di gambero

**Metodica 1**

# Metodica 1

## Estrazione Chitosano

### Reagenti e materiali

Gusci di gamberi: 35 g

HCl 0,1M - 200 mL

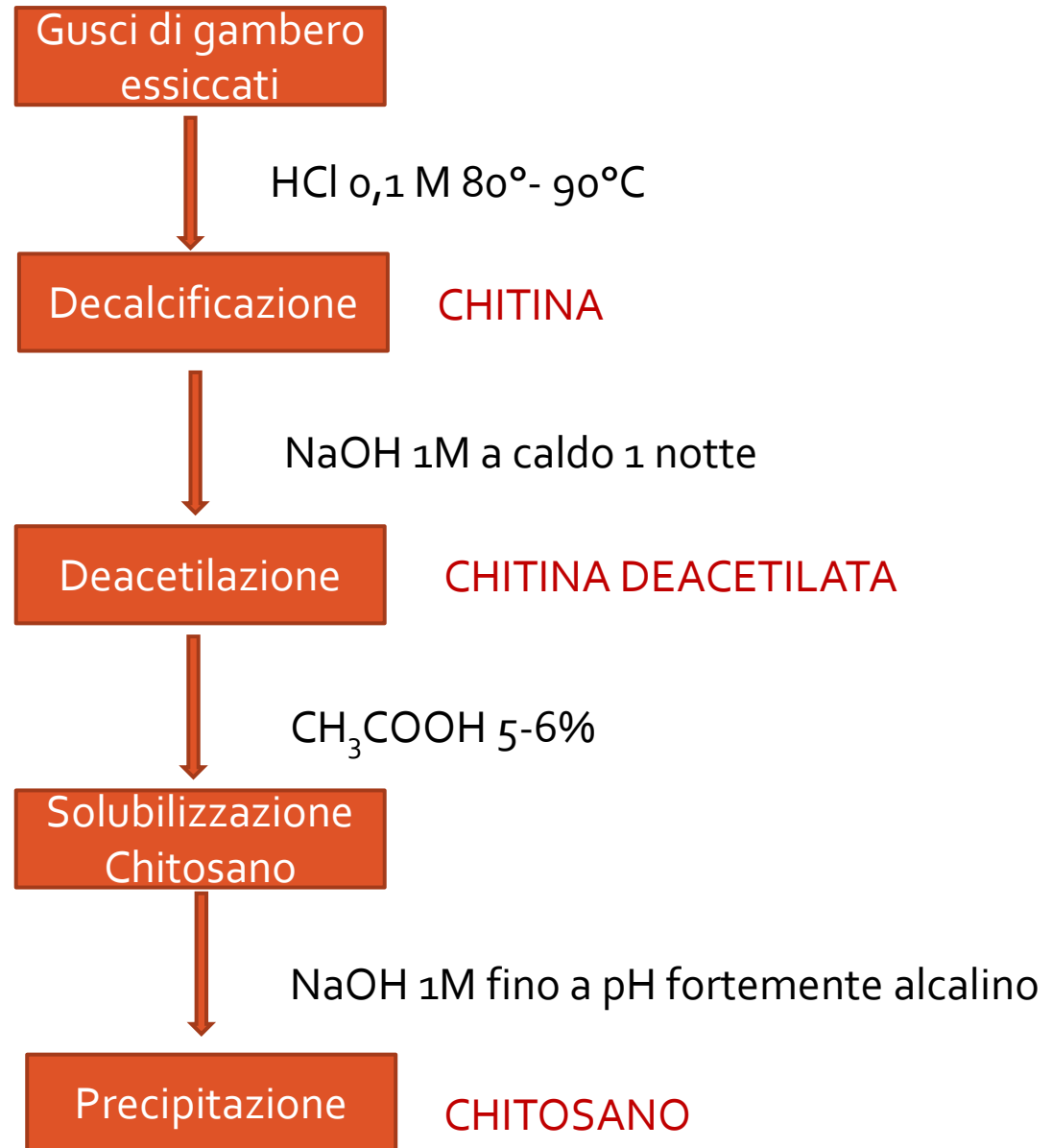
NaOH 1 M – 200 mL + q.b.

CH<sub>3</sub>COOH 5-6 % - 100 mL

H<sub>2</sub>O distillata

N.B.

35 g di gusci di gambero sono stati ottenuti da 500 g di gamberi freschi





# Essiccazione gusci di gambero

35 g di gusci di gamberi, accuratamente lavati, vengono essiccati in stufa alla temperatura di 60°C per 30-60 min oppure all'aria per 1 giorno





# Decalcificazione dei gamberi con HCl diluito



Si trasferiscono i gusci in un becher da 400 – 500 ml e si aggiungono, lentamente, circa 200 ml di **HCl 0,1 M**.  
Si pone il becher su piastra riscaldante, mantenendo a una temperatura di 80-90 °C per 25-30 minuti.  
I gusci decalcificati vengono filtrati e separati dalla soluzione **acida**





# Deacetilazione della chitina

I gusci decalcificati, separati dal filtrato, vengono inseriti in un becher da 400-500 ml, trattati a caldo ( $80^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$ ) con 200 ml di **NaOH 1M** per 30 min e lasciati riposare in NaOH per una notte. Dopo il trattamento basico, i gusci vengono filtrati nuovamente





# Solubilizzazione del chitosano in acido acetico al 6%

I gusci filtrati vengono trattati a caldo con 100 ml di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al 6% per solubilizzare il chitosano. La miscela ottenuta viene filtrata su filtro a pieghe, ottenendo una soluzione limpida.





# Confronto varie fasi

Gusci in ac. acetico

acque da  
deacetilazione

acque da  
decalcificazione





# Precipitazione del chitosano con $\text{NaOH}$ 1M



Il filtrato, limpido, contenente chitosano viene trattato con  **$\text{NaOH}$  1 M** goccia a goccia fino ad ottenere un pH fortemente basico, valore al quale precipita il chitosano.





# Recupero del chitosano 1

La sospensione ottenuta viene centrifugata a 4000 giri per 5 min. Il residuo di chitosano viene più volte lavato con acqua distillata e poi centrifugato fino a raggiungere pH neutro.

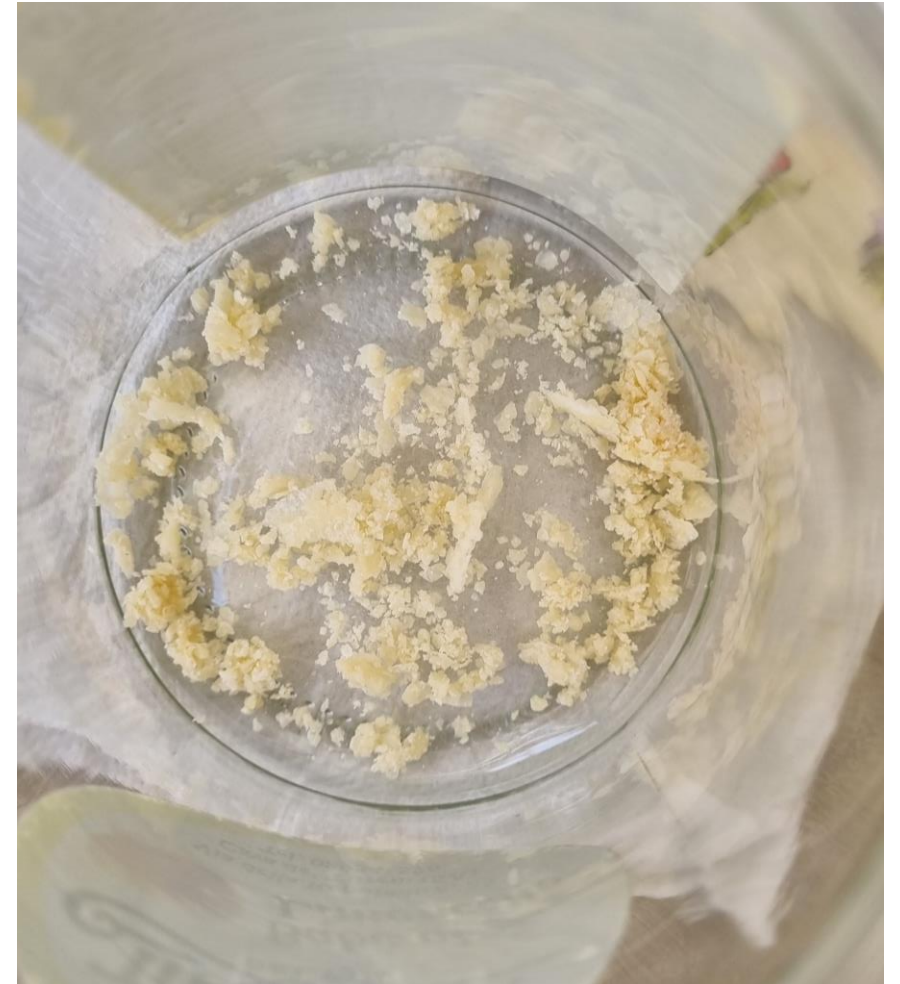
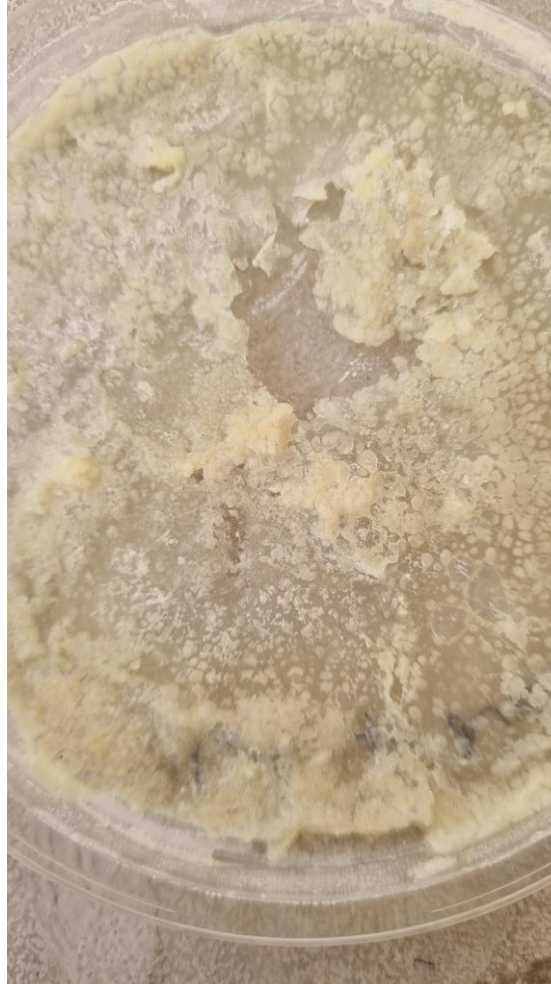
Allontanato il surnatante, il chitosano viene recuperato e essiccato al sole o temp ambiente.



## Recupero del chitosano 2

La sospensione bianca viene distribuita in capsule di Petri e messa ad essiccare all'aria o al sole.

Si ottiene un residuo solido formato da Chitosano e NaOH.





# Recupero del chitosano 2

Il residuo di chitosano e NaOH viene più volte lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  distillata fino a pH neutro e poi filtrato per tela. Successivamente il residuo viene essiccato al sole o a temperatura ambiente.



# Confronto varie fasi

Soluzione di  
chitosano in  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Precipitato di  
chitosano in  $\text{NaOH}$





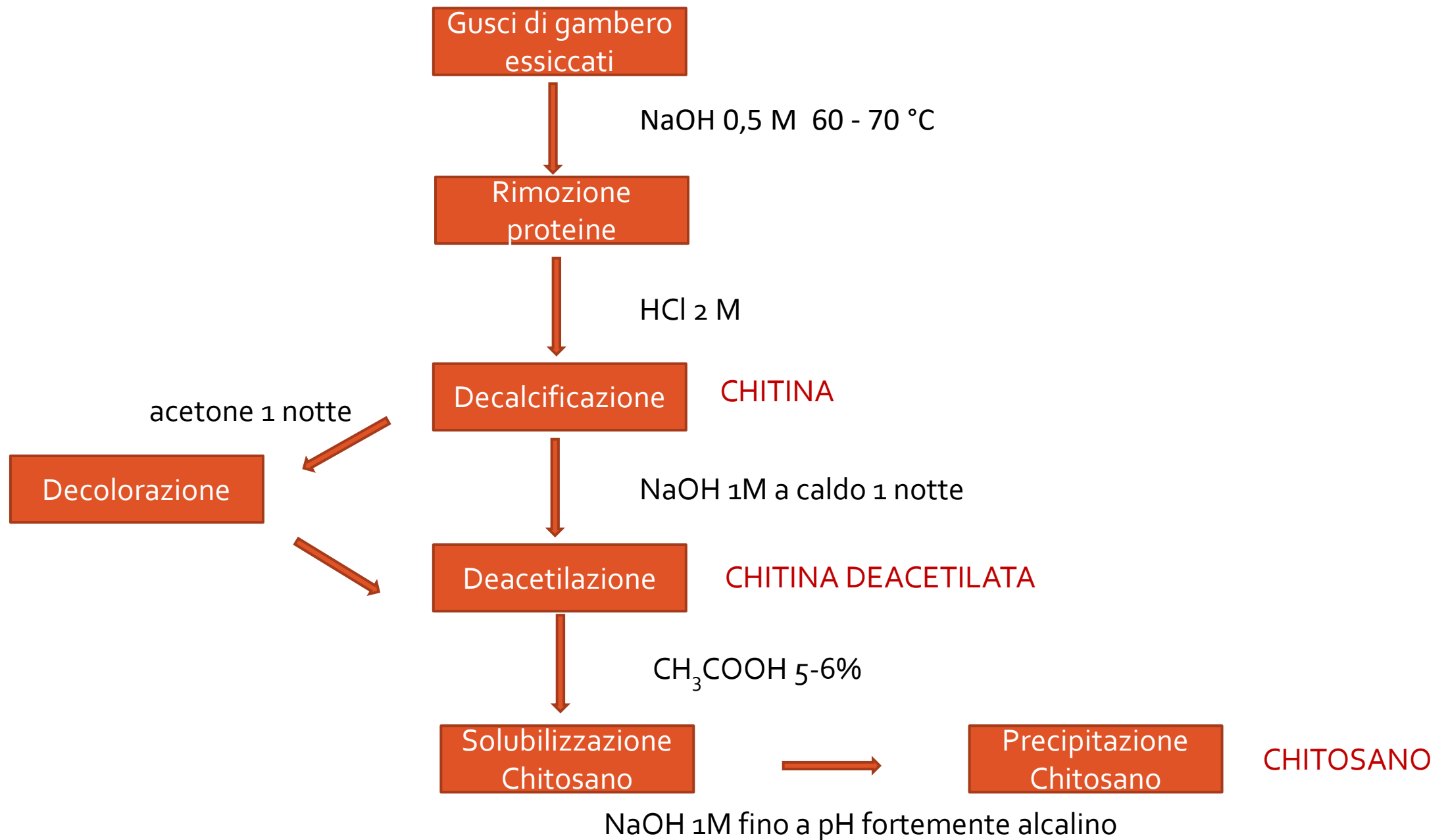


# LABORATORIO

---

Estrazione Chitosano da gusci di gambero

**Metodica 2**



# Rimozione delle proteine

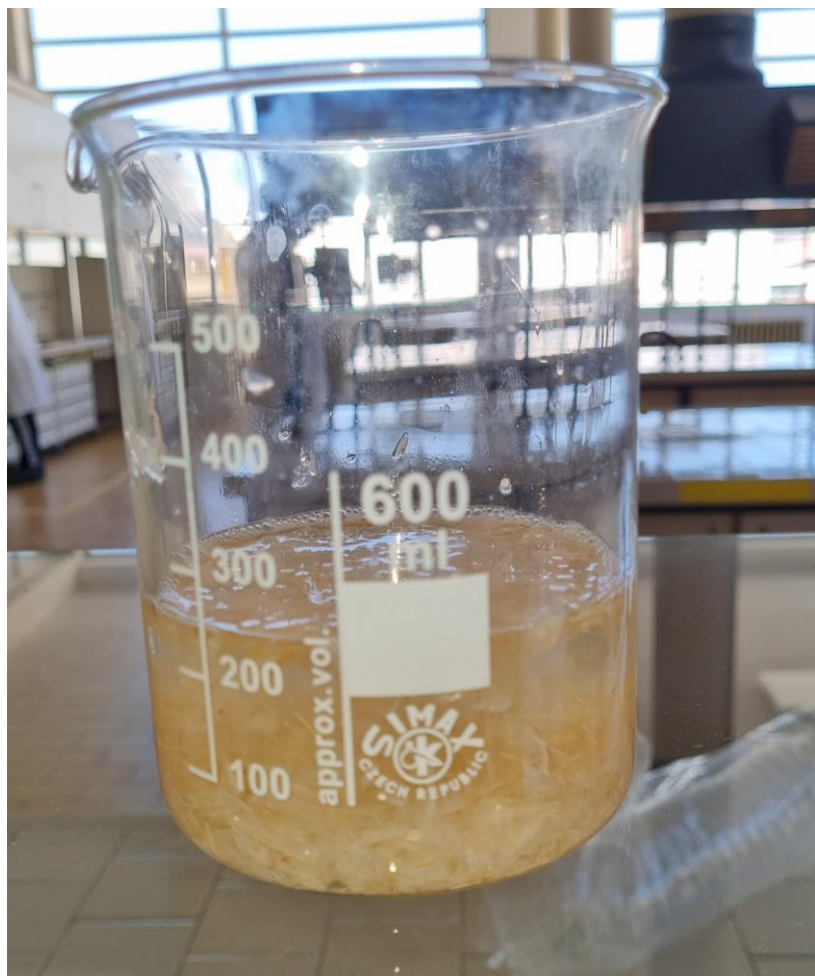
15 g di gusci essiccati vengono macinati in un mortaio e trasferiti in un becher. Si aggiungono 250 ml di soluzione di **NaOH 0,5 M** e si scalda la miscela sotto agitazione a 60 - 70 °C per mezz'ora. I gusci vengono filtrati e il processo può essere ripetuto nuovamente. I gusci possono anche essere lasciati in NaOH per una notte.





# Rimozione del carbonato di calcio

250 ml di **HCl 2 M** vengono aggiunti lentamente ai gusci residui. La miscela viene mescolata a temperatura ambiente fino a quando non c'è più sviluppo di gas.



Successivamente, la miscela viene filtrata e il residuo viene lavato con acqua distillata fino a neutralità e poi messo a essiccare in stufa per una notte a 40°C





# Chitina: resa e aspetto

15 g di gusci di gamberi essiccati hanno prodotto **2,70 g di chitina**, corrispondenti a una **resa del 17,6%**.

La chitina isolata si presenta soffice, tanto più incolore quanto più efficace (ripetuto) è il precedente processo di pulizia e idrolisi delle proteine.





# Decolorazione Chitina

50 mg di Chitina vengono decolorati a temperatura ambiente in 30 mL di **acetone** per una notte.

Successivamente si filtra sotto vuoto, o per gravità, e si lascia seccare il residuo





# Deacetilazione della Chitina

1,80 g di chitina vengono trattati a caldo per 30 min con 200 mL di **NaOH 1 M** e lasciati nella soluzione basica per una notte. Successivamente si filtra la miscela per tela e si lascia seccare in stufa a 40°C il prodotto formato da chitina deacetilata (parzialmente).





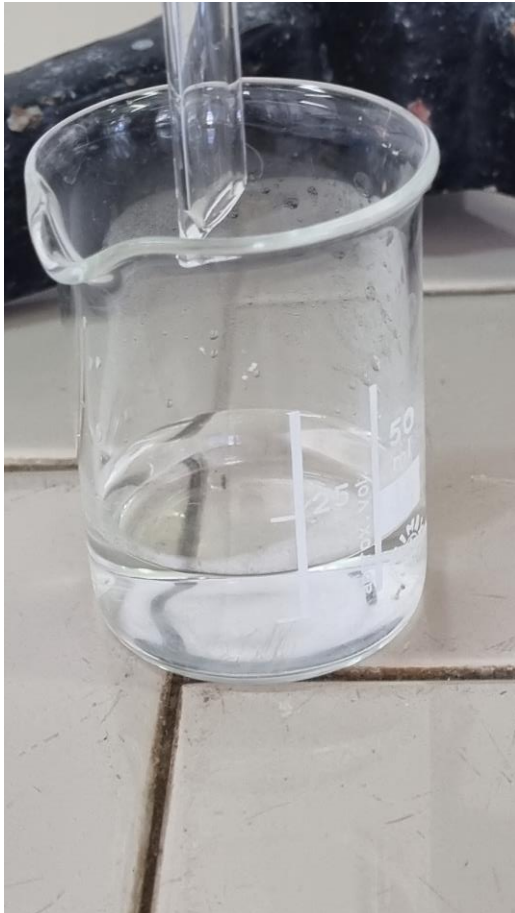
# Trattamento residuo chitina deacetilata

0,6 g di chitina deacetilata vengono trattati a caldo con 20 mL di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al 6%.

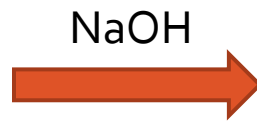
Solo la frazione maggiormente deacetilata si solubilizza in acido acetico. Si filtra e il residuo viene recuperato e essiccato in stufa



# Trattamento filtrato contenente chitosano



Al filtrato viene aggiunto **NaOH 1 M** goccia a goccia fino a pH fortemente basico, al quale si nota un piccolo (per le quantità usate) precipitato di chitosano. La miscela viene centrifugata e si recupera il chitosano







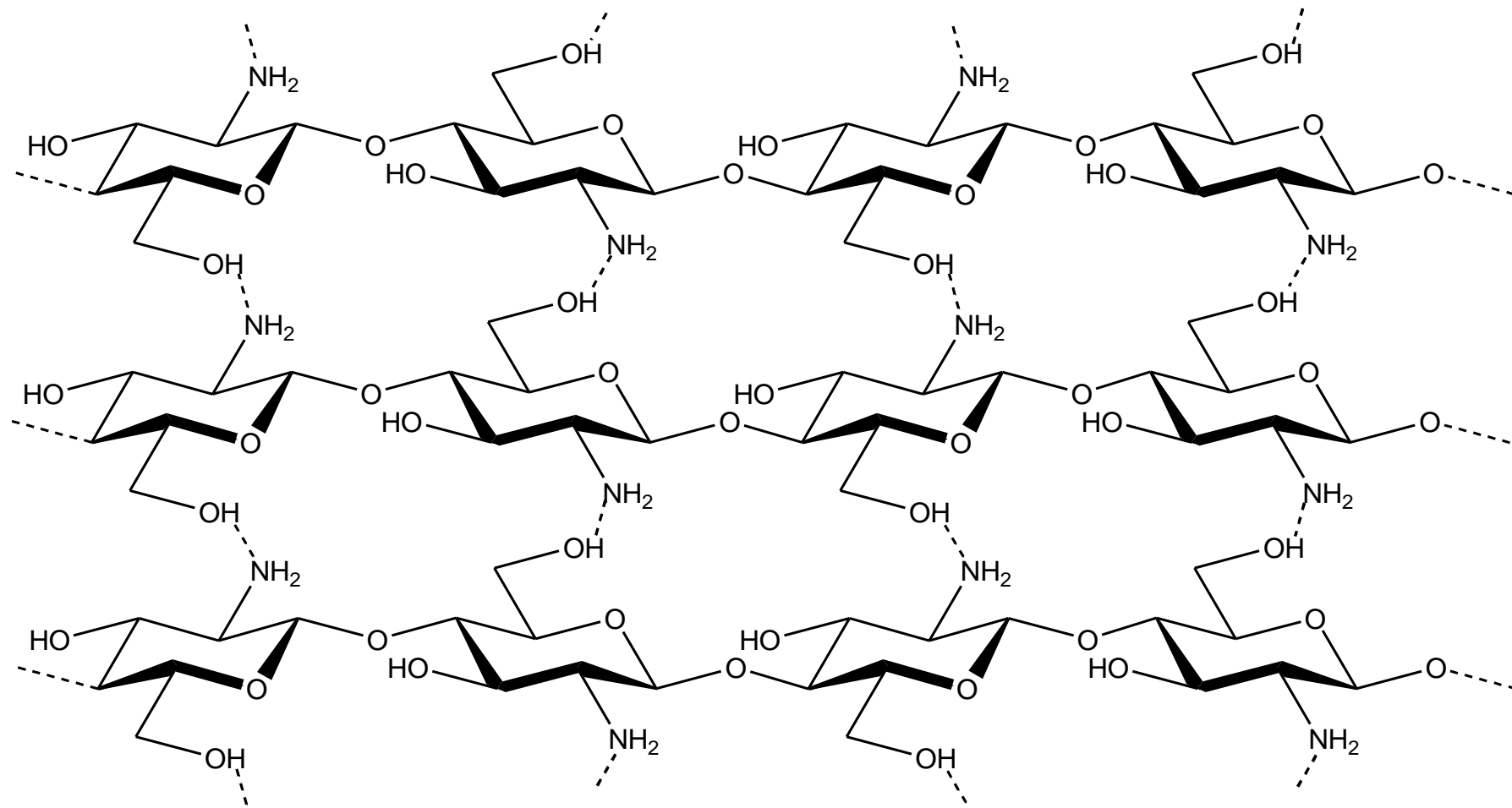
# LABORATORIO

---

## Produzione di biofilm

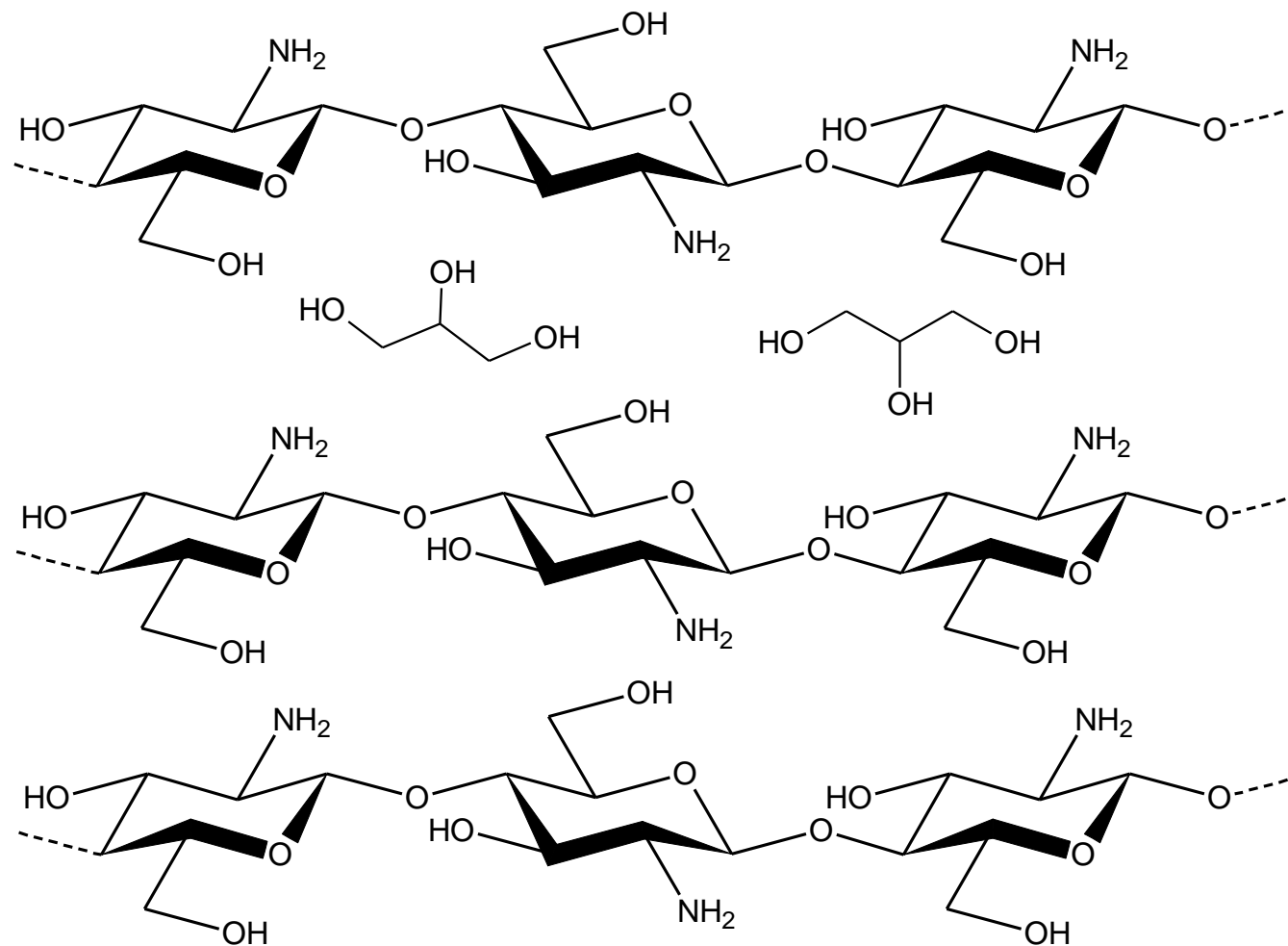
Poiché il chitosano ha la capacità di formare film, può essere utilizzato per produrre film biodegradabili per imballaggi alimentari con proprietà antibatteriche

# Chitosano



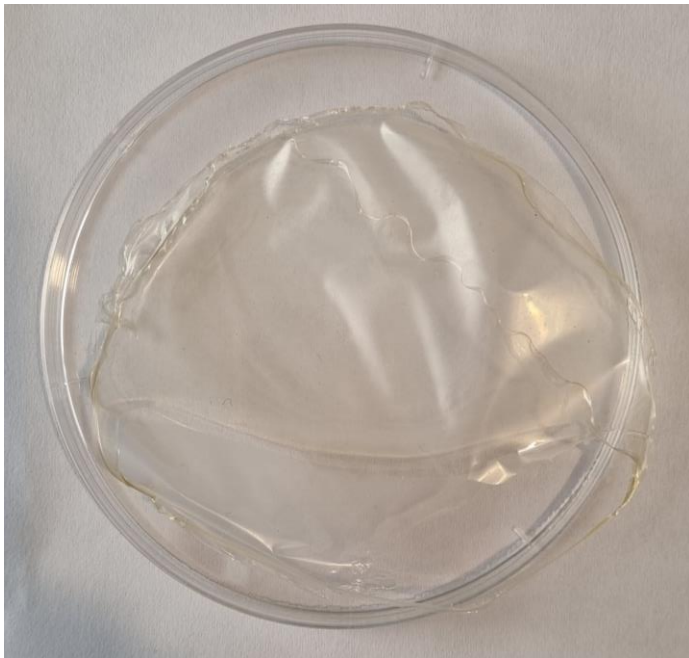


# Chitosano e glicerina



# Preparazione biofilm di chitosano in ac. acetico 1

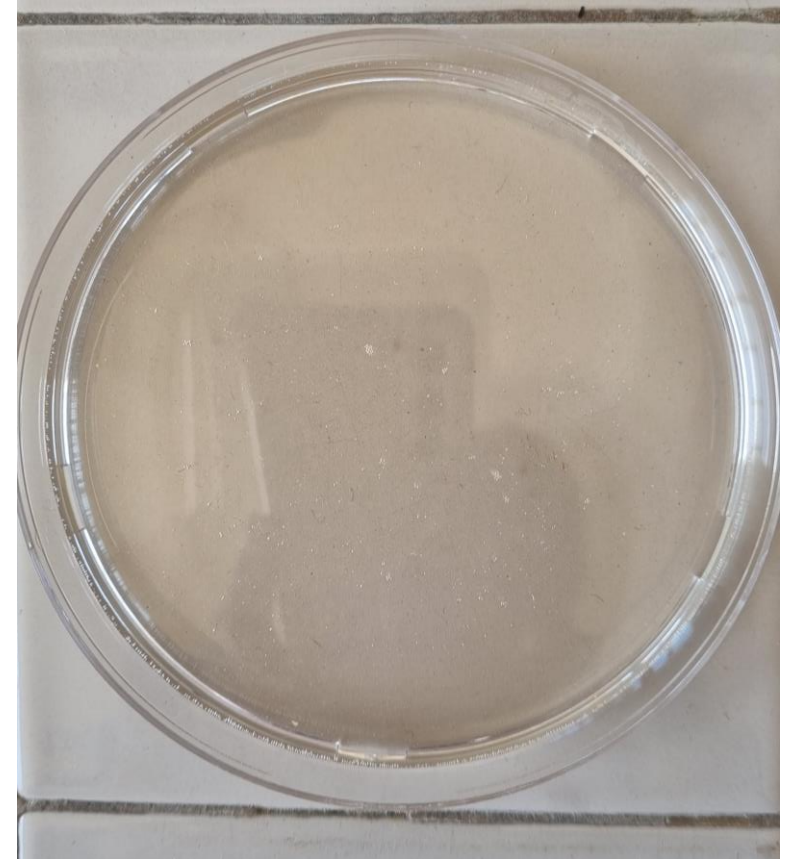
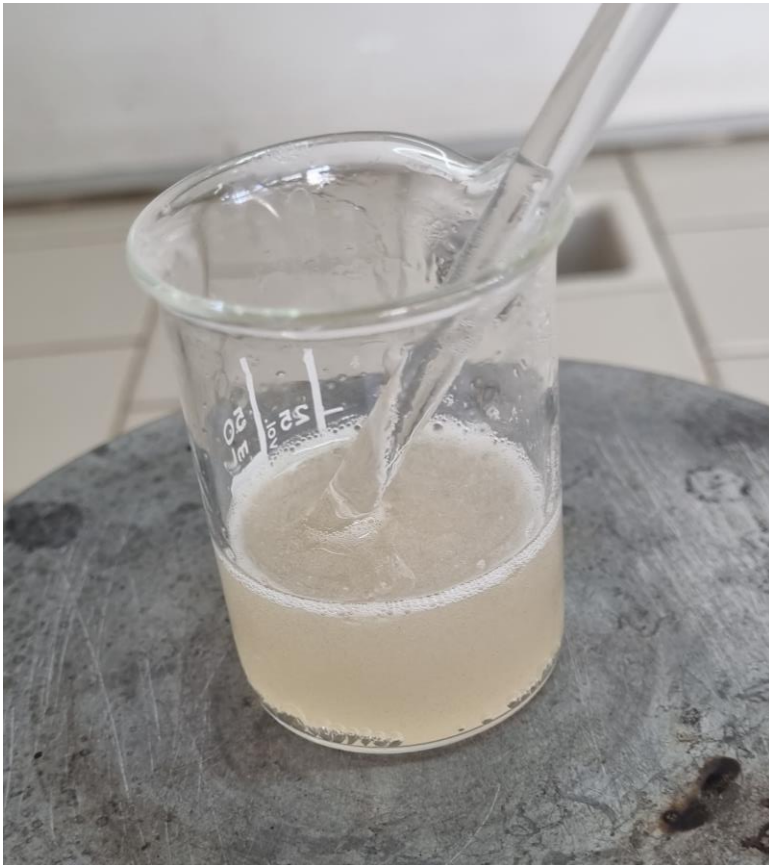
In un becher da 200 mL , vengono inseriti **3 g di chitosano** e **100 ml di acido acetico al 6%**. Con un leggero riscaldamento e mescolando, il chitosano viene sciolto. La soluzione viene versata attraverso un colino in una o più capsule di Petri e lasciata essiccare a T ambiente. Si ottiene un film trasparente.





# Preparazione biofilm di chitosano in ac. acetico 2

- In un becher da 50 mL , vengono inseriti **0,6 g di chitosano** e **20 ml di acido acetico al 6%**. Con un leggero riscaldamento e mescolando con una bacchettina di vetro, il chitosano viene sciolto. La soluzione viene versata attraverso un colino in una capsula di Petri e lasciata essiccare a T ambiente.



# Preparazione biofilm di chitosano in ac. acetico 2

- Si ottiene un film trasparente.





# Preparazione biofilm di chitosano e glicerina

Inserire in un becher da 50 mL, **0,6 g di chitosano**, **20 ml di acido acetico al 6%** e **1 goccia di glicerina**. Con un leggero riscaldamento e mescolando con una bacchettina di vetro, il chitosano viene sciolto. La soluzione viene versata attraverso un colino in una capsula di Petri e lasciata essiccare a T ambiente. Si ripete con **2,3,4 e 5 gocce di glicerina** ottenendo film di diversa plasticità.



# Conclusioni

- A differenza delle altre bioplastiche (derivate per lo più da prodotti agricoli come amido di mais, grano e tapioca) quella derivata dalla chitina non richiede sfruttamento di terreno e risorse dedicate, infatti la materia di partenza sono i rifiuti della produzione alimentare.
- Questo materiale dunque risponde perfettamente ai principi dell'economia circolare, che è la direzione verso cui i paesi più industrializzati, ma anche quelli in via di sviluppo, dovrebbero andare per tutelare il pianeta e garantire un futuro alle prossime generazioni.
- Per fare ciò è sicuramente ancora necessario investire molto in ricerca e perfezionare le tecnologie, soprattutto per abbassare i costi di produzione.



# Riferimenti

- *J. Chem. educ.* 2015 , 92 , 11 , 1882–1885
- *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2018, 8, 33-42
- *Molecole* 2020 , 25 (17), 3981

*Le attività di laboratorio sono state condotte in collaborazione col prof. **Salvatore Ruggiero**,  
Insegnante Tecnico Pratico di Laboratorio di Chimica Organica*