

Composición química y elementos trazas en subproductos de exoesqueletos de langosta *Panulirus argus* con posible uso agrícola

Miguel Ángel Ramírez-Arrebato, Aida Tania Rodríguez,* Juan Andrés Alfonso,** José Azocar,** Yaneth Vázquez,** Luis Alfonso-Hernández*** y Carlos Peniche-Covas.****

*Estación Experimental del Arroz, Los Palacios, Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas, Carretera a La Francia kilómetro 1½, Los Palacios, Pinar del Río, Cuba. Código Postal 22900. miguelar@inca.edu.cu **Departamento de Oceanología y Ciencias Costeras, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. ***Centro Nacional de Investigaciones Científicas. ****Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 3 de julio de 2009.

Aceptado: 7 de julio de 2010.

Palabras clave: exoesqueleto de langosta, *panulirus argus*, elementos trazas, composición química.

Key words: lobster exoskeleton, *Panulirus argus*, trace elements, chemical composition.

RESUMEN. Muestras de exoesqueletos de langosta espinosa *Panulirus argus* provenientes de subproductos pesqueros y colectadas en el mes de octubre de los años 2002 y 2004 se compararon entre sí, en cuanto a su composición química y elementos traza. Los indicadores de la composición química que se determinaron fueron los contenidos de humedad, cenizas, proteínas, quitina y lípidos, todos realizados por métodos gravimétricos, además del contenido de pigmentos que se determinó por espectrofotometría ultravioleta. Las muestras también se caracterizaron por difracción de Rayos X. Además, se les realizó una determinación elemental por la técnica no destructiva, de fluorescencia de Rayos X dispersiva de energía (FRXDE) en la que se empleó el procedimiento de parámetros fundamentales. Se encontró que la composición del exoesqueleto es similar a la reportada anteriormente para la langosta espinosa. El empleo de FRXDE permitió obtener por primera vez para esta especie, la caracterización exhaustiva del contenido de elementos traza del exoesqueleto, que fue muy similar en los dos años estudiados. Resulta interesante, la presencia de rodio y hafnio en la muestra de 2004, mientras no se detectaron los elementos Pb, Cd, As, Hg, ni otras sustancias consideradas contaminantes en este material. Se encontró, además, que los contenidos de los metales traza en el exoesqueleto están por debajo de los valores permisibles en normas internacionales para biosólidos, por lo que se propone que este material pudiera ser utilizado para fines agrícolas.

ABSTRACT. Samples from spiny lobster exoskeleton *Panulirus argus*, collected in October 2002 and 2004 from fishery wastes were compared according to their chemical composition and trace elements content. Chemical composition parameters: humidity, ashes, protein, chitin and total lipids contents from samples were determined by gravimetric analysis, while pigment contents was determined by ultraviolet spectrophotometry. Exoskeleton samples were also characterised by X Ray techniques. Elemental analysis was performed by means of a non destructive technique, energy dispersive X Ray fluorescence (EDXRF). It was found that the chemical composition of lobster exoskeleton samples studied were similar to those reported previously for spiny lobster. X Rays Fluorescence technique allowed to achieve, for the first time, a comprehensive characterization of trace elements composition for this marine specie which it was very similar for samples of two years in study. It was interesting the presence of rhodium and hafnium found in year 2004 sample, while neither Pb, Cd, As, Hg nor other molecules considered as contaminant of this material were detected. It was also found that exoskeleton metal trace contents are lower than maximum biosolid levels accepted in international regulations, therefore agricultural use for this material may be proposed.

INTRODUCCIÓN

El procesamiento de la langosta es una de las principales actividades de la industria pesquera cubana. El exoesqueleto branquial, que constituye aproximadamente entre un 20 y 30 % del cuerpo total de la langosta, usualmente se desecha convirtiéndose en un residuo difícil de manipular y muy contaminante del medio ambiente que pudiera utilizarse como enmienda orgánica de suelos, o del cual extraer subproductos valiosos, tales como proteínas, quitina, carotenos y sales minerales.¹⁻³

En particular, la quitina, por sus múltiples propiedades ha encontrado una gran variedad de aplicaciones en las industrias alimentaria, química y farmacéutica, entre otras.⁴⁻⁶ Este polímero está compuesto por aminoazúcares unidos entre sí por enlaces glicosídicos $\beta(1\rightarrow4)$ formando una cadena lineal de unidades de N-acetil-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, algunas de las cuales se encuentran desacetiladas (Fig.1) Sin embargo, para la aplicación potencial de estos subproductos se debe tener en cuenta que su calidad puede verse afectada porque los crustá-

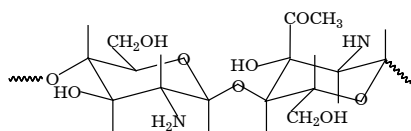


Fig.1. Unidades repetidas de monosacáridos $\beta(1\rightarrow4)$ enlazadas de (A) *N*-acetil-2-amino-2-desoxi-*D*-glucosa en la quitina totalmente acetilada y (D) 2-amino-2-desoxi-*D*-glucosa en la quitosana totalmente *N*-desacetilada.²

ceos y otros organismos que poseen conchas son capaces de incorporar en sus tejidos cantidades significativas de sustancias extrañas, así como de elementos metálicos provenientes del medio ambiente en que viven, que pueden resultar favorables por su efecto nutricional (Mg, Al, Ca, Fe, Co, Cu y Zn), o desfavorables, desde un punto de vista toxicológico (Pb, Cd, As y Hg). De hecho, muestras de tejidos de estos organismos han sido utilizadas como bioindicadores de la contaminación ambiental en diversos ecosistemas acuáticos y costeros.^{7,8}

Se han realizado numerosas investigaciones relativas a la caracterización de exoesqueletos de crustáceos.^{9,10} La composición química de los exoesqueletos no es constante y varía con la estación del año, hábitat de los animales, etapa de desarrollo y otros factores genéticos y ambientales. Los componentes mayoritarios encontrados han sido: quitina, proteínas y sales minerales, especialmente carbonato de calcio¹ y su caracterización se ha realizado usualmente con técnicas gravimétricas y colorimétricas aunque también, se han empleado métodos fisicoquímicos como los termoanalíticos y espectroscópicos.¹¹

Por su parte, para el análisis elemental generalmente se han utilizado técnicas destructivas como la absorción atómica que implican un procesamiento químico de las muestras, el cual pudiera modificar la exactitud de la determinación en sistemas biológicos, además que resulta bastante largo y complejo cuando se desea determinar varios elementos simultáneamente. Recientemente, se ha reportado el empleo de la técnica fluorescencia de Rayos X dispersiva de energía (FRXED) para la caracterización elemental de algunas especies de crustáceos comestibles,¹² lo que permitió a los autores determinar la presencia simultánea de 10 elementos en esos materiales. Esta técnica tiene innegables ventajas como son su carácter no destructivo, rapidez, determinación simultánea de la inmensa mayoría de los elementos de la tabla periódica y mínima preparación de la muestra, así como algunas desventajas, dentro de ellas el efecto de la matriz, el cual puede reducirse significativamente y aumentar la exactitud de las determinaciones con procedimientos como “*Fundamental Parameters*”.

En el caso específico de la langosta espinosa (*Panulirus argus*), también se han publicado trabajos sobre la composición química de su exoesqueleto, fundamentalmente de los constituyentes y elementos químicos mayoritarios pero hasta ahora no se ha reportado un análisis exhaustivo de la composición y variación temporal de los elementos trazas que pueden tener importancia para las aplicaciones de este biomaterial, por ejemplo como enmienda orgánica de suelos o como materia prima, en la obtención de quitina.

El objetivo de este trabajo fue obtener información acerca de la composición química del exoesqueleto de langosta espinosa proveniente de desechos pesqueros, en dos años distintos y caracterizar los elementos trazas presentes que pudieran afectar la calidad de esta fuente para su empleo en aplicaciones agrícolas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen y preparación de las muestras

Las muestras consistieron en 5 kg de exoesqueleto branquial de langosta espinosa (*Panulirus argus*) colectadas en el mes de octubre de los años 2002 y 2004, a partir de los residuos de pesca del combinado pesquero “La Coloma”, en Pinar del Río, Cuba.

Los exoesqueletos frescos se lavaron con abundante agua corriente y se limpiaron de restos de carne y materias extrañas de forma manual. Posteriormente, se lavaron tres veces con agua destilada, se escurrieron y secaron a 40 °C en estufa por 24 h. Después se trituraron en un molino industrial de martillo hasta un tamaño de partícula menor de 0,2 cm². Para su conservación, las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4 °C.

Caracterización de la composición química de los exoesqueletos de langosta

El contenido de humedad se determinó por el método gravimétrico de secado en estufa a 105 °C durante dos horas hasta peso constante, mientras que el contenido de cenizas también se determinó gravimétricamente, pero por incineración de 1 g de muestra a 600 °C durante dos horas en un horno mufla digital (Phillips, Alemania).¹³

Los contenidos de lípidos se determinaron gravimétricamente por extracción con *n*-hexano en un equipo Soxhlet de las muestras de exoesqueleto por tres horas, mientras que los pigmentos fueron determinados por el método reportado previamente.¹⁴ En esencia, el método consiste en una extracción con acetona con agitación constante por dos horas seguida de la posterior determinación de la densidad óptica de la disolución a 480 nm, por espectrofotometría UV-VIS.

La determinación de los contenidos de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de las muestras se realizó por análisis elemental en un equipo EAGER 200 (Phillips, Alemania) usando columnas de destilación calibradas para cada elemento.

Los contenidos de proteínas totales se determinaron mediante la técnica de microLowry descrita por Sun,¹⁵ con la excepción de que se utilizó como disolución extractiva hidróxido de potasio 1 mol · L⁻¹, en proporción sólido: líquido 1 : 20 a 90 °C, en tratamientos triples.

La quitina se determinó gravimétricamente, como el residuo resultante de la desproteinización de las muestras, seguida de su desmineralización según procedimiento publicado anteriormente,¹⁶ excepto que la desproteinización se realizó con NaOH 1 mol · L⁻¹.

Las evaluaciones se realizaron por triplicado y se determinaron las medias y los intervalos de confianza de los resultados.

La determinación elemental de las muestras se realizó por la técnica no destructiva de fluorescencia de Rayos X, usando un espectrómetro Siemens, modelo SRS 3000, dotado con un tubo de Rayos X con ánodo de rodio. Todo el sistema se controló con el programa SPEC-TRA^{plus} V1.4.¹⁷ Las muestras fueron pulverizadas hasta polvo fino utilizando un mortero de ágata y mezcladas cuidadosamente para preparar muestras homogéneas. Con el polvo fino se prepararon pastillas de 4 cm de diámetro y 0,4 cm de altura, cada una de ellas a partir de 4 g de muestra.

El método utilizado para cuantificar los elementos por FRXED fue “Parámetros Fundamentales”, para lo cual se utilizó el programa Fundamental Parameter Software for Spectra 3000.^{18,19}

Los difractogramas de Rayos X del exoesqueleto y la quitina se obtuvieron con un difractómetro Siemens,

modelo D5005 (Alemania) La radiación empleada fue $K\alpha Cu$ con una longitud de onda de 1,54 nm y la velocidad de registro de 1,5 °/min en el intervalo entre 0 y 40° de 2 θ .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Principales componentes del exoesqueleto de langosta

Los componentes mayoritarios del exoesqueleto de langosta en ambos años resultaron: las cenizas (> 50 %), la quitina (16 %), las proteínas (13 a 14 %), así como otros componentes minoritarios tales como lípidos y pigmentos (Tabla 1).

Estos resultados guardan buena correspondencia con los reportados anteriormente.¹³ Se debe señalar que las muestras de ambos años tuvieron una composición muy similar, lo que sugiere que en este subproducto los indicadores medidos tienen muy poca variación en esta época del año y para esta región.

Un aspecto importante a tener en cuenta por sus consecuencias en la aplicación directa de este subproducto y en la obtención de quitina es que el contenido mineral es superior a los reportados para otras fuentes de obtención de quitina provenientes de desechos pesqueros, tales como: las cabezas de camarón (5,2 %), la pluma de calamar (0,4 %) o algunos caparazones de cangrejo (23 a 38 %, según la especie), y similar a otras langostas, como la *Homarus americanus* que se ha informado que tiene un 50 % de cenizas.⁹ Esto corrobora el hecho de que en las especies de langosta, el exoesqueleto branquial que es una estructura de sostén y defensa, está mucho más fuertemente mineralizado que en el resto de las especies. Estas características indican que con relación a otras fuentes, la separación de sus componentes exigirá condiciones de reacción más drásticas, tales como mayor concentración de los reactivos extrayentes y tiempo de reacción.²⁰ No obstante, sus apreciables contenidos de quitina y proteína, así como su carácter de recurso renovable, justifican su empleo como materia prima en la obtención de estos componentes.

Análisis cualitativo de fases por difracción de Rayos X

El difractograma de Rayos X del exoesqueleto de langosta corroboró que la fase mayoritaria en la muestra estudiada fue la calcita, forma polimórfica del carbonato de calcio y también se observaron líneas débiles de α -quitina (Fig. 2) puede señalar, además que la existencia de algunos picos anchos e irregulares de baja intensidad

Tabla 1. Contenido de los principales constituyentes del exoesqueleto de langosta seco del combinado pesquero "La Coloma" procesados en octubre de los años 2002 y 2004.

Constituyente	Año	
	2002	2004
	(%)	
Humedad	9,7 \pm 2	2 \pm 0,5
Cenizas	55,6 \pm 2	53,8 \pm 2
Proteínas	13,2 \pm 1	14,2 \pm 1
Lípidos	1,0 \pm 0,6	1,1 \pm 0,7
Pigmentos	n.d.	0,9 \pm 1
Quitina	16,2 \pm 2	16,4 \pm 2

n.d. No determinado.

relativa observados en el espectro correspondiente al exoesqueleto puede asociarse a la presencia de compuesto de baja cristalinidad, como pueden ser las proteínas.

Análisis elemental

Los elementos químicos fundamentales que se han informado en la composición del exoesqueleto de langosta *Panurilus argus* son el calcio y el magnesio. La presencia y concentración de los elementos no tuvo diferencias marcadas entre las dos muestras en los diferentes años (Tabla 2), lo cual refuerza la hipótesis de una similitud en la composición química del exoesqueleto de langosta capturado en este lugar, aun en diferentes años.

Los resultados mostraron que los elementos mayoritarios son el calcio y el magnesio cuyos contenidos fueron de 32 y 2,3 % respectivamente, lo cual sugiere la abundante presencia de compuestos oxigenados de estos elementos. La mayoría de las publicaciones en este campo coinciden en afirmar que estos son los elementos mayoritarios en la composición del exoesqueleto de langosta. No obstante, la relación Ca/Mg encontrada en este trabajo fue de 13,67, que es inferior al 17,34 reportada para el exoesqueleto de la langosta *Homarus americanus*.⁹

La fluorescencia de Rayos X, a diferencia de las otras técnicas utilizadas con anterioridad, permite una detección multielemental simultánea de la inmensa mayoría de los elementos de la tabla periódica con rapidez, buena

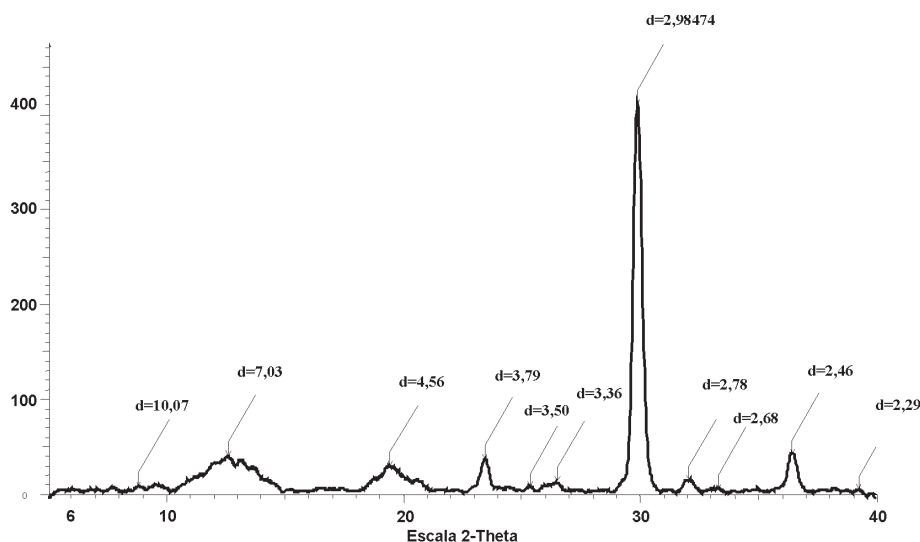


Fig. 2. Difractograma del exoesqueleto de langosta con distancias interplanares.

Tabla 2. Concentración de los elementos químicos contenidos en las muestras de exoesqueleto de los años 2002 y 2004 determinados por FRX.

Elemento	Año 2002		Año 2004	
	Concentración elemental (%)	Desviación estandard	Concentración elemental	Desviación estandard
Na	1,18	0,018	1,16	0,018
Mg	2,38	0,015	2,34	0,014
Si	0,1	9,3 e ⁻³	0,085	0,085
P	1,38	0,024	1,27	0,023
S	0,421	8,6 e ⁻³	0,404	8,5 e ⁻³
Cl	1,97	0,025	1,95	0,025
K	0,226	6,8 e ⁻³	0,221 7	6,7 e ⁻³
Ca	32,54	0,036	32,37	0,036
Fe	0,021 3	0,001	0,020 2	0,001
Cu	4,6 e ⁻³	4,8e ⁻⁴	3,8 e ⁻³	4,4 e ⁻⁴
Zn	No detectado.	—	1,7e ⁻³	2,7 e ⁻⁴
Br	0,091 9	9,1 e ⁻⁴	8,2e ⁻³	8,7 e ⁻⁴
Sr	0,458 6	1,7 e ⁻³	0,455 4	1,7 e ⁻³
Cd	No detectado.	—	No detectado.	—
Pb	No detectado.	—	No detectado.	—
As	No detectado.	—	No detectado.	—
Hg	No detectado.	—	No detectado.	—
Rh	No detectado.	—	0,009	1,9 e ⁻⁴
Hf	No detectado.	—	6,4 e ⁻³	1,3 e ⁻⁴

exactitud y sin implicar preparación química previa de la muestra.²¹

Es significativa, además, la presencia de fósforo, cloro y sodio en ambas muestras, lo cual está relacionado, en el primer caso, con la presencia de compuestos inorgánicos que contribuyen a dar fortaleza a esta estructura como los fosfatos y moléculas orgánicas fosforiladas, mientras que los contenidos de sodio y cloro pueden estar influenciados por el ambiente marino en que se desarrolla la langosta. También se puede observar que en el caso del fósforo los valores encontrados son relativamente superiores en la muestra de 2002 con respecto a la de 2004, lo cual puede ser debido la variabilidad de los individuos de cada muestra en los diferentes años, mientras que las concentraciones de cloro y sodio fueron bastante similares. Se debe señalar que en sentido general, en ambas muestras, los iones metálicos se detectaron a bajas concentraciones, el hierro (Fe) entre 0,020 y 0,021 % y el cobre (Cu) entre 0,003 8 y 0,004 6 %. El zinc (Zn) constituyó el 0,017 % de la muestra de 2004, pero no fue detectado en la muestra de 2002. Adicionalmente, se pudo apreciar que los elementos plomo (Pb), cadmio (Cd) arsénico (As) y mercurio (Hg) no fueron detectados a pesar de la sensibilidad de esta técnica.

Esto significa que la concentración de estos iones metálicos estuvo por debajo del límite de detección del equipo (1 µg · g⁻¹), el cual se estableció anteriormente para muestras de exoesqueletos de bivalvos, para los que se encontró una buena correlación con los resultados obtenidos por el método cuantitativo de plasma inductivamente acoplado.⁷

El hecho de no existir una variación apreciable en el tiempo (2002 y 2004) de los elementos trazas en los

exoesqueletos, es consecuencia de que el desarrollo de estos organismos se produce en un ambiente estable y poco contaminado, ya que se ha demostrado que la concentración de estos elementos químicos en tejidos de crustáceos constituyen indicadores de contaminación ambiental en muchos sistemas acuíferos y costeros del mundo.^{12,22}

Otro dato de interés encontrado en este trabajo es la detección y cuantificación de los elementos hafnio (Hf) y rodio (Rh) en la muestra de 2004. Estos elementos, como se conoce, son bastante poco abundantes y su presencia se relaciona generalmente con residuos de la actividad humana. El hecho que la fluorescencia de Rayos X haya detectado estos elementos, en el caso del rodio puede deberse a la presencia de un pico artefacto, teniendo en cuenta que el ánodo es de rodio y pudiera haber interferido en el análisis. En el caso del hafnio, corridas experimentales realizadas en diversos lotes reportaron la presencia de este elemento. Como se sabe la técnica de FRX es mucho más sensible a medida que aumenta el número atómico y el del hafnio es 72, pero al ser un elemento bastante poco abundante se considera que nuevos análisis deben ser realizados por otras técnicas analíticas para confirmar su presencia.

Sin embargo, la fluorescencia de Rayos X no resulta efectiva para la determinación de los elementos de menor número atómico de la tabla periódica. En estos casos, resulta más apropiada la técnica de análisis elemental orgánico.

Los resultados del análisis elemental para los elementos carbono, nitrógeno e hidrógeno de la muestra 2004, sin tratar, desproteínizada y su quitina resultante, corroboraron que la extracción de la proteína del exoes-

queleto ocasiona un incremento en los contenidos de carbono e hidrógeno y una disminución en el contenido de nitrógeno del material (la relación C/N aumentó de 2,33 a 8,52) (Tabla 3). Esto explica por qué se ha utilizado la desproteínización del exoesqueleto, con el consecuente aumento de la relación C/N, como un método para conservar este material, al dificultar la degradación microbiana de la quitina presente en él.²⁰

La posterior desmineralización del material da como producto principal la quitina, y es de interés observar que las composiciones de las tres quitinas difieren entre sí (tabla 3), siendo la más cercana a la obtenida en el presente trabajo la reportada por Lee y citada por Muzarelli.¹⁶

Teóricamente, la composición elemental de la quitina, debía mostrar valores intermedios entre la poli-*N*-acetil glucosamina y la poliglucosamina, pero esto no se observó en ninguno de los tres casos, lo que indica que estas muestras estaban contaminadas con residuos de proteínas, lípidos y carotenos presentes en el material original. En dependencia del proceso de extracción seguido en cada caso, la naturaleza y proporción de la impureza contaminante resulta diferente.

La aplicación directa de una muestra de este exoesqueleto de langosta a un suelo puede aportarle potencialmente, elementos muy importantes para los cultivos como nitrógeno (6 %) , fósforo (1,3 %), potasio (0,22 %), magnesio (2,3 %), S (0,4 %) entre otros, así como materia orgánica (35%) incluso en forma de un sistema de

liberación gradual, como se ha demostrado para varios subproductos pesqueros.^{24,25}

Adicionalmente, por los considerables contenidos de calcio (32 %) y magnesio (2 %) del exoesqueleto, también pudieran usarse como correctores de pH en suelos ácidos con ventaja sobre otros enmendantes inorgánicos conocidos como la roca caliza, pues aportarían además, la quitina y la materia orgánica cuya actividad reductora en la reducción de nemátodos y la mejora en la microbiota del suelo es bien conocida.²⁶

El contenido en metales tampoco limita la aplicación de este biomaterial en aplicaciones agrícolas, pues el correspondiente a los elementos peligrosos está muy por debajo de los valores máximos permisibles para biosólidos, según regulaciones internacionales (Tabla 4) tales como: las Normativas España (BOE,1990), Europa (CEE,1986), Estados Unidos (USEPA, 1993) y México (NOM-004-ECOL-2001).²⁷ Por lo tanto, se puede plantear que la materia prima usada en este trabajo puede utilizarse para aplicaciones agrícolas, sin que se provoquen problemas de contaminación por metales.

CONCLUSIONES

Se obtuvo una caracterización de muestras del exoesqueleto de langosta espinosa *Panulirus argus* que incluye la composición en términos de sus elementos trazas, mediante la técnica FRX, lo cual ha permitido reportar nueva información acerca de los elementos químicos minoritarios de muestras del exoesqueleto de

Tabla 3. Contenidos de carbono, nitrógeno e hidrógeno de la muestra 2004 sin tratar, desproteínizada, quitina y datos de distintas muestras de quitinas de langosta.

Muestra	Carbono	Nitrógeno (%)	Hidrógeno	Relación C/N
Exoesqueleto sin tratar	14,09	6,05	0,966	2,33
Exoesqueleto desproteínizado	17,38	2,04	2,12	8,52
Poli- <i>N</i> -acetilglucosamina	47,3	6,9	6,4	6,86
Poliglucosamina	44,7	8,7	6,8	5,14
Quitina (el presente trabajo)	43,25	6,56	6,35	6,59
Quitina ²³	45,3	6,3	7,4	7,19
Quitina (Lee citado por Muzarelli R. ¹⁶)	42,5	6,5	6,8	6,54

Tabla 4. Contenido de algunos metales trazas en exoesqueleto y los límites máximos permisibles para biosólidos según las Normativas de España (BOE1990), Europa (CEE1986), Estados Unidos (USEPA 1993) y México (NOM-004-ECOL-2001).

Metal	Valores máximos permisibles				Exoesqueleto langosta (%)
	BOE 1990	CEE-1986	USEPA 1993	NOM 004 -ECOL-2001	
	(mg · kg ⁻¹)				
Fe	—	—	—	—	0,202
Cu	1 000 - 1 750	1 000 - 1 750	4 300	1 500 - 4 300	0,038
Zn	2 500 - 4 000	2 500 - 4 000	7 500	2 800 - 7 500	1,7e ⁻³
Cr	1 000 - 1 500	—	3 000	1 200 - 3 000	No detectado.
Ni	300 - 400	300 - 400	420	420	No detectado.
Mn	—	—	—	—	No detectado.
Co	—	—	—	—	No detectado.
Pb	750 - 1 200	750 - 1 200	840	300 - 840	No detectado.

langosta espinosa de los años 2002 y 2004 colectadas en la misma época y región. La composición de muestras de los dos años resultó muy semejante. En ambos casos, se constató la ausencia de elementos tóxicos como el Cd, el Pb, el As y el Hg, lo que sugiere una baja contaminación del ambiente en que se desarrollaron los especímenes. De especial interés, resulta la presencia de trazas de rodio (Rh) y hafnio (Hf) en el material de 2004, cuyo contenido efectivo debe ser confirmado por otras técnicas analíticas. Se demostró que el exoesqueleto de langosta tiene un contenido de metales muy por debajo de los límites permisibles por lo que se puede utilizar en aplicaciones agrícolas.

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros Elianes Severino y Petra Hernández del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, por la valiosa ayuda y el apoyo dado en las determinaciones y procesamiento de las muestras empleadas en este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- García D, Oviedo, Nieto JM, Peniche C, Henriquez RD, inventors. Método para el aprovechamiento integral del desecho de langosta común. Oficina Cubana de la Propiedad Industrial patent 35844. 1996.
- Peniche C. Estudios sobre Quitina y Quitosana [Tesis Doctoral]. Ciudad de La Habana: Editorial Universitaria, Universidad de la Habana 2006.
- Kim SK, Mendis E. Bioactive compounds from marine processing byproducts – A review. *Food Research International* 2006 May;2006;39(4):383-93.
- Mack C, Wilhelmi B, Duncan JR, Burgess JE. Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*. 2007;25(3):264-71.
- García MV. Potencialidades de la quitina cubana en la elaboración de tabletas [Tesis Doctoral]. Cuba Instituto de Farmacia y Alimentos, Universidad de la Habana, 2006.
- Chien P-J, Sheu F, Yang F-H. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering*. 2007;78(1):225-9.
- Alfonso JA, Azócar JA, LaBrecque JJ, Benzo Z, Marcano E, Gómez CV, *et al.* Temporal and spatial variation of trace metals in clams *Tivela mactroidea* along the Venezuelan coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2005;50:1723-7.
- Alfonso JA, Azocar J, LaBrecque JJ, Garcia B, Palacios D, Benzo. Z. Trace metals in bivalves and seagrass collected from Venezuelan coastal sites. *Revista de Biología Tropical /International Journal of Tropical Biology and Conservation*. 2008;56(Suppl 1):215-22.
- Boßelmann F, Romano P, Fabritius H, Raabeb D, Eppele M. The composition of the exoskeleton of two crustacea: The American lobster *Homarus americanus* and the edible crab *Cancer pagurus*. *Thermochimica Acta*. 2007;463:65-8.
- Romano P, Fabritius H, Raabe D. The exoskeleton of the lobster *Homarus americanus* as an example of a smart anisotropic biological material. *Acta Biomaterialia*. 2007;3(3):301-9.
- No H, Meyer S. Preparation and characterisation of chitin and chitosan a review *J Aquat Food Prod Technol*. 1995;14:27-52.
- Mohapatra A, Rautray TR, V. Vijayan, K. R, Mohanty , Dey S. Trace elemental characterization of some food crustacean tissue samples by EDXRF technique. *Aquaculture*. 2007;270:552-8.
- García I. Thermoanalytical studies on lobster shell *Journal of Thermal Analysis*. 1983;27:257-62.
- Cifuentes J, Gonzalez MA, Vargas S, HoenseiIsen M, Gonzalez N. Optimization of biomass, total carotenoids and astaxanthin production in *Haematococcus pluvialis* Flotow strain Steptoe (Nevada, USA) under laboratory conditions. *Biol Res*. 2003;36(3-4):343-57.
- Sun S. MicroLowry method. In: *Agricultural AVRaDCCo*, editor. *Methods in Plant Molecular Biology and Agricultural Biotechnology*. 1994p.9-11.
- Muzarelli R, editor. *Chitin*: Pergamon Oxford Press; 1977.
- SPECTRAplus V1.4 In: *Systems BAX-R*, editor. *Spectraplus-Distribution doc*. 1999.
- Fundamental Parameter Software for Spectra 3000. SOCA-BIM, 9 bis villa du Bel-Air, 75012 Paris, France.1994.
- Broll N. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. *Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method. X-Ray Spectrometry*. 1986;15:271-85.
- Goycolea F, Agulló E, Mato R. Fuentes y procesos de obtención In: Abram APd, editor. *Quitina y Quitosano Obtención, caracterización y aplicaciones* Lima, Peru Pontificia Universidad Católica del Perú, 2004:p.106-54.
- Chang S-H, Wang K-S, Chang W-C, Tu C-C, Chen H-J, Chang C-Y, *et al.* Screening long-time plating effluent qualities by sorbent sorption with XRF analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;138(1):67-72.
- Alfonso J, Martínez M, Flores S, Benzo Z. Distribución de trace element in offshore sediments of the Orinoco Delta *Journal of Coastal Research* 2006;22(3):502-10.
- Henriques R, Nieto O, inventors. Método para la obtención de quitina suficientemente pura. Oficina Cubana de la Propiedad Industrial No. 20760. 1980.
- Spiegel,Y., Kafkafi,U., Pressman,E, Evaluation of a protein-chitin derivative of crustacean shells as a slow-release nitrogen fertiliser on Chinese cabbage. *Journal Horticulture. Science*. 1988; 63, 621-27.
- ADAS UK Ltd report Review of the application of shellfish by-products to agricultural land. 2006 August:p.46.
- Spiegel, Y., Cohn,E., Chet, I. Use of chitin for controlling plant parasitic nematodes. 1. Direct effects on nematode reproduction and plant performance, *Plant and Soil*. 1986; 95:87-95.
- Utria E. Uso agrícola de los biosólidos de aguas residuales urbana y su efecto en algunas propiedades del suelo y la respuesta fisiológica del tomate [Tesis doctoral]. Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas, San José de las Lajas, La Habana, 2006.