

**FAACZ - FACULDADE DE ARACRUZ
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

JOSIANA LAPORTI FIOROTTI

**OBTENÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
PESQUEIRA**

**ARACRUZ – ES
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOSIANA LAPORTI FIOROTTI

**OBTENÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
PESQUEIRA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da FAACZ- Faculdade de Aracruz, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Texeira Halasz

ARACRUZ – ES

2009

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação

Serviço de Documentação da Biblioteca Professora Maria Luiza Devens
Faculdade de Aracruz/ES

Fiorotti, Josiana Laporti.

Obtenção de quitosana a partir de resíduos na indústria pesqueira / Josiana Laporti Fiorotti ; orientador Marcos Roberto Teixeira Halasz. - Aracruz, 2009.

82 f.

Dissertação (Mestrado)--Faculdade de Aracruz, 2009.

1. Processos Químicos - Desacetilação. 2. Quitosana.
3. Quitina. 4. Indústria Pesqueira – Tratamento de Resíduos. I. Halasz, Marcos Roberto Teixeira. II. Título.

CDU 66.095

FOLHA DE APROVAÇÃO

Josiana Laporti Fiorotti
Obtenção de quitosana a partir de resíduos da indústria pesqueira.

Dissertação apresentada à Faculdade de Aracruz para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia Ambiental.
Área de Concentração: Engenharia Ambiental.

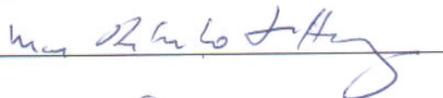
Aprovado em:

Banca Examinadora

Orientador Prof. Dr. Marcos Roberto Teixeira Halasz

Instituição: MPTA/COPPEG

Assinatura:



Profa. Dra. Flávia Pereira Puget

Instituição: MPTA/FAACZ

Assinatura:



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto

Instituição: UFES

Assinatura:



Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman
Coordenador do MPTA/FAACZ

“É possível reduzir em muito o impacto negativo do crescimento econômico na deteriorização ambiental. Para que haja sustentabilidade o essencial não é produzir menos, e sim produzir de outra maneira” (BIRD, 1992).

AGRADECIMENTOS

Este estudo somente foi possível devido ao intenso auxílio e incentivo das várias pessoas que me cercam. Expresso meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a finalização desta etapa em minha vida.

À FAPES pela concessão da bolsa de estudo. Ao Programa de pós-graduação Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental da FAACZ, pelo auxílio em tudo.

Devo inúmeros agradecimentos à minha família: à minha mãe, que continua perguntando “vai estudar mais???”; a Jenefer (minha “irmãzinha”) que não entendia nada, mas queria saber de tudo; Leandro (“cunhado”) atencioso, questionador e interessado na dissertação; Mariana (“minha sobrinha”) que ama comer camarão; Maria Gabriela (“filhinha”) que tentava sempre boicotar o trabalho querendo atenção e sempre me vencia..rsrsrsr; Flávio (“esposo querido”) maior amigo, companheiro e cúmplice! Flávio, obrigada, pelas horas de ausência e compreensão pelo estudo. Vocês são tudo!

Letícia grande amiga e colaboradora durante toda a execução do trabalho. Obrigada!!! As amigas Elisa, Rosália, Ritinha, Charlene e Luana pelas sugestões, incríveis momentos de risadas e ouvintes do desabafo dos dias de irritação, cansaço e esperança! Não poderia deixar de falar do Robinho, irmão e amigo de verdade.

Ao fim dos períodos de defeso, assim tínhamos casca de camarão!

A todos os professores da pós-graduação.

Ao meu querido orientador, Marquinhos, pela dedicação e apoio; confiança e retorno esclarecidos das dúvidas.

Aos colegas da pós!

Obrigada!!

RESUMO

FIOROTTI, L. J. **OBTENÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PESQUEIRA.** 2009. 82f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Aracruz – FAACZ. Aracruz-ES, 2009.

A quitosana é um biopolímero do tipo polissacarídeo derivado do processo de desacetilação da quitina que apresenta extrema abundância na natureza por ser encontrado principalmente em exoesqueletos de insetos e crustáceos, como por exemplo, carapaças de caranguejo e cascas de camarão.

Estes são comumente descartados de forma indiscriminada no litoral brasileiro pela indústria pesqueira provocando impactos ao ecossistema aquático.

A quitosana apresenta diversas aplicações, como por exemplo no processo de tratamento de água como floculante, na indústria alimentícia, utilizada como redutor de colesterol, bactericida e fungicida, como película protetora de alimentos proporcionando maior durabilidade; também na área biomédica possui aplicações em reconstituições ósseas, implantes dentários, liberação controlada de drogas no organismo, fabricação de membranas para diálise, dentre outras.

Neste trabalho estão sendo estudadas algumas variáveis que influenciam na eficiência de conversão (grau de desacetilação), como por exemplo, granulometria, temperatura de secagem das cascas dos crustáceos e efeito de aditivos durante a extração da quitosana.

A quitosana foi obtida através do processo de desacetilação da quitina presente em cascas de camarão, o procedimento adotado é uma adaptação das metodologias de Battisti e Campana-Filho (2008), Canella e Garcia (2001), Moura et.al. (2003), Antonino (2007), Cardoso (2008), Hennig (2009) e Assenhaimer e Rúbio (2003),

dentre outros de grande relevância, avaliar e adaptar as metodologias de produção desse material, atendendo aos objetivos propostos por este presente trabalho.

Diante dos estudos aplicados, foi possível obter quitosana atendendo a exigência para classificação comercial com grau de desacetilação médio de 84,3%. Sugere-se adaptações às técnicas aplicadas para um aumento significativo dos resultados apresentados.

Palavras-chave: camarão, quitosana, quitina, desacetilação.

ABSTRACT

FIOROTTI, L. J. **PROCUREMENT OF CHITOSAN FROM WASTE OF FISHING INDUSTRY**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Aracruz – FAACZ. Aracruz-ES, 2009.

Chitosan is a biopolymer-type polysaccharide derived from chitin deacetylation process that has great abundance in nature to be found mainly in exoskeletons of insects and crustaceans such as crab shells and shrimp shells.

These are commonly discarded indiscriminately on the Brazilian coast for the fishing industry impacting the aquatic ecosystem.

Chitosan has many applications such as process water treatment as flocculant, the food industry, used as a cholesterol reducer, bactericide and fungicide, such as protective film for food offering greater durability; also have biomedical applications in bone reconstructions , dental implants, controlled release of drugs in the body, manufacture of membranes for dialysis, among others.

In this work are being studied several variables that influence the efficiency of conversion (degree of deacetylation), such as particle size, drying temperature of the shells of crustaceans and effect of additives during extraction of chitosan.

Chitosan was obtained through the process of deacetylation of chitin found in shrimp shells, the procedure adopted is an adaptation of the methodologies of Battisti and Campana-Filho (2008), Canella and Garcia (2001), Moura et.al. (2003), Antonino (2007), Cardoso (2008), Hennig (2009) and Assenhaimer and Rubio (2003), among other highly relevant, assess and adapt the methods of producing such material, given the objectives proposed by this present work.

In the face of applied studies, chitosan was obtained given the requirement for commercial classification with deacetylation degree of 84.3%. It is suggested adjustments to the techniques applied to a significant increase in reported results.

Keywords: shrimp, chitosan, chitin deacetylation

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE QUADROS E TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Resíduos da Indústria Pesqueira	20
3.2. A Quitina.....	21
3.3. A Quitosana.....	23
3.4. Diferenciação entre a quitina e a quitosana	27
3.5. Etapas para obtenção da quitosana.....	30
3.5.1. Pré-tratamento para obtenção da quitosana	31
3.5.2. Desmineralização	32
3.5.3. Desproteíntização	33
3.5.4. Despígmentação	34
3.5.3. Desacetilação	35
3.6. Grau de desacetilação.....	40
3.6.1. Comparação dos resultados obtidos para as diferentes metodologias.....	42
3.7. Efluente gerado do processo.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. Pré-tratamento	52
4.2. Desacetilação.....	54
4.2.1. DESACETILAÇÃO COM ADITIVO	56
4.3. Determinação do Grau de Desacetilação.....	56

4.4. Caracterização do Material Residual do Processo	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1. Temperatura e período de secagem	59
5.2. Quitina	60
5.3. Quitosana	60
5.4. Caracterização da quitosana por espectroscopia de infravermelho (IV)	61
5.5. Avaliação granulométrica	62
5.6. Rotas experimentais	63
5.7. Material residual	64
6. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXO A	75

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da Quitina	22
Figura 2. Estrutura da Quitosana	24
Figura 3. Conversão da quitina e os produtos resultantes da reação.	25
Figura 4. Diferenciação das estruturas de quitina (a) e quitosana (b).	28
Figura 5. Espectros na região do infravermelho.....	29
Figura 6. Espectros na região do infravermelho.....	29
Figura 7. Esquema da reação da desacetilação da quitina.....	36
Figura 8. Rotas da desacetilação.	37
Figura 9. Desacetilação com aditivo	38
Figura 10. Curvas da titulação condutimétrica	41
Figura 11. Separação dos camarões.	46
Figura 12. Os camarões em esteira de descasque.	47
Figura 13. Resíduo gerado do beneficiamento do camarão.....	47
Figura 14. Destinação inadequada dos resíduos sólidos.....	48
Figura 15. Corpo hídrico receptor dos resíduos de camarão.	48
Figura 16. Organograma metodológico.....	49
Figura 17- Cascas de camarão	50
Figura 18. Separação das amostras por granulometria	51
Figura 19 - Sistema de peneira utilizado na separação granulométrica.....	51
Figura 20. Aparato experimental utilizado nas etapas de filtração e lavagem das amostras.....	52
Figura 21. Aparato experimental utilizado nas reações de desacetilação.....	55
Figura 22 – Material quitinoso (#14)	60
Figura 23- Material quitinoso (# 28).....	60
Figura 24 – Quitosana (#14)	60
Figura 25 – Quitosana (# 28)	60
Figura 26. Caracterização da quitosana.....	61

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Dados relacionados à pesca no Brasil ano de 2005.	19
Tabela 2 - Características da quitosana comercial.....	26
Tabela 3 - Metodologias aplicadas ao estudo	43
Tabela 4 – Resumo das metodologias aplicadas nas Rotas 1 e 2.....	54
Tabela 5 -Resultados do GD(%) para diferentes rotas.....	63
Tabela 6 - Resultados da caracterização do rejeito gerado pelo pré-tratamento de obtenção da quitina e quitosana.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

GD - GRAU DE DESACETILAÇÃO

SEAP - SECRETARIA ESPECIAL DE AQUICULTURA E PESCA

NBR - NORMA DA ABNT

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

QNHOAc - QUITINA

QNH₂ - QUITOSANA

CNRH - CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um produto natural, de baixo custo, renovável, biodegradável e de grande importância econômica e ambiental. Desde que se tomou conhecimento dos benefícios e aplicações da quitosana, o estudo de suas características e o aperfeiçoamento do processo de produção se tornou cada vez mais investigado (CRAVEIRO; CRAVEIRO A.; QUEIROZ, 1999).

Segundo Assenhaimer e Rubio (2003) a quitosana pode ser obtida através da conversão da quitina, polímero presente nos exoesqueletos de crustáceos, é gerada pela Indústria Pesqueira durante o beneficiamento do pescado. Em especial, esta matéria prima utilizada no processo é proveniente das linhas de descasque e retirada do cefalotórax de camarões, justificando-se a escolha devido a sua extração e ao montante que estes resíduos representam para a Indústria Pesqueira.

O material resultante do beneficiamento do pescado, as cascas e vísceras, geralmente são destinadas ao mar ou rios, sem a devida recuperação, e não atendem as exigências legais, referentes à manutenção e equilíbrio dos recursos hídricos, descritos na Resolução nº 357/05 do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Na tentativa de redução do volume do efluente, muitas empresas enterram clandestinamente a parte sólida e apenas uma pequena minoria destina, adequadamente, para terceirizadas responsáveis pela coleta deste tipo de material.

Como a quitina está impregnada nas carapaças, primeiramente é necessário extraí-la, através de tratamentos químicos, para então ser considerada uma substância pura. Após esta etapa é necessário promover a desacetilação do material, obtendo como produto final a quitosana.

A quitosana apresenta características químicas relacionadas aos seus grupos funcionais, que podem ser observados por espectroscopia na região de infravermelho. Além disso, o seu comportamento físico-químico pode ser determinado através do grau de desacetilação (GD), onde se observa o número de unidades N-desacetiladas, sendo possível classificá-la como quitosana comercial.

Busca-se contribuir positivamente para minimização dos impactos ambientais, através da reutilização deste material, fruto da atividade extrativista da pesca, e, ainda criar alternativa que venha agregar valor à atividade industrial de beneficiamento de pescado, através da produção da quitosana

Dentro desse contexto de informações sobre a quitosana e problemáticas ambientais geradas a partir desta atividade Industrial, pretende-se através dos estudos já realizados de Battisti e Campana-Filho (2008), Canella e Garcia (2001), Moura et.al. (2003), Antonino (2007), Cardoso (2008), Hennig (2009) e Assenhaimer e Rúbio (2003), dentre outros de grande relevância, avaliar e adaptar as metodologias de produção desse material, atendendo aos objetivos propostos por este presente trabalho.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo obter quitosana a partir dos exoesqueletos de camarões presente no efluente descartado pela Indústria Pesqueira. Desta forma pretende-se:

- Reaproveitar os resíduos sólidos da indústria pesqueira buscando agregar valor a este sub-produto;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas da quitosana;
- Realizar um comparativo entre os processos de obtenção de quitosana a partir da quitina, comparando os graus de desacetilação obtidos em laboratório com os descritos na literatura;
- Caracterizar o efluente gerado a partir das metodologias empregadas na execução do trabalho;
- Otimizar meios para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte do efluente da indústria pesqueira;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O Brasil é o país que apresenta um grande potencial mundial para o desenvolvimento da indústria pesqueira tendo em vista seus 8 (oito) mil km de água jurisdicional (ZAPPES, 2007).

Os dados estatísticos da Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca-SEAP (2005) apresentados (Tabela 1) são informações relativas ao Perfil da Pesca e Aqüicultura no Brasil.

Tabela 1 - Dados relacionados à pesca no Brasil ano de 2005.

Área da Zona Econômica Exclusiva (ZEE)	3.500.000 km ²
Área de represas/hidrelétricas	3.520.000 hectares
Número de barcos - frota industrial	3.500
Número de barcos arrendados	67
Número de barcos - frota artesanal	21.000
Número de pescadores (estimado)	1.800.000
Número de pescadores profissionais (estimado)	834.000
Número de pescadores amadores (estimado)	5.000.000
Número de indústrias pesqueiras	280
Número de empresas pesqueiras exportadoras	153
Produção pesqueira nacional em 2004	800.000 toneladas
Produção da aqüicultura em 2004	200.000 toneladas
Número de aqüicultores (SEAP 2003)	128.000
Consumo <i>per capita</i> de pescado nas capitais (RJ-SP e DF)	15 kg

O camarão é, na atualidade, um produto com um mercado internacional solidamente estabelecido e em plena expansão (ZAPPES, 2007).

Todavia, esta atividade extrativista tem gerado consideráveis alterações na qualidade do solo, ar e água (CASTRO, 1999).

Torna-se necessário a busca por tecnologias sustentáveis, tanto para não prejudicar as crias, quanto para alterar a qualidade ambiental (RABELO, 2006).

De acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004):

“... os resíduos da indústria da pesca podem ser classificados como: Classe I – perigosos (apresentam propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, que oferecem risco a saúde pública e ao meio ambiente, como resíduos de pescado contaminados); ou Classe II - não inertes (com propriedades como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, como os resíduos de pescado). Os resíduos pertencentes a Classe II das indústrias pesqueiras são aqueles com maior potencial para a reciclagem.”

Dentre os componentes que constitui o resíduo sólido, proveniente do beneficiamento do camarão é constituído por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos carotenóides (ZAKARIA; HALL; SHAMA, 1998).

Dessa forma tem havido grande interesse em reaproveitar o resíduo sólido do pescado, sendo a quitosana um dos subprodutos de interesse, obtida a partir desses resíduos (ASSENHAIMER; RUBIO, 2003).

3.1. Resíduos da Indústria Pesqueira

O processo de beneficiamento do pescado gera um grande volume e variedade de resíduos. Apesar de ser eminentemente orgânico, o efluente resultante possui características que variam conforme o tipo de pescado (REDDING; TODD; MIDLEN, 1997).

Segundo Stori (2000) os resíduos orgânicos estão relacionados a diversos problemas ambientais e podem colocar em risco à saúde da população conforme a maneira da disposição final dos resíduos não tratados.

O autor ainda cita que dentre os resíduos gerados por indústrias de processamento de pescado, destacam-se as cabeças, vísceras, escamas, nadadeiras e espinhos de peixes; carapaças e cabeças de crustáceos; vísceras de moluscos, dentre outros.

Dentre os principais impactos causados por estes resíduos sobre os ambientes naturais estão o provável aumento das concentrações de nutrientes na água, como nitratos e fosfatos, e o crescimento populacional de fitoplânctons e de bactérias, provocando o desequilíbrio do meio aquático (REDDING; TODD; MIDLEN, 1997).

Segundo Mathur e Narang (1990) os rejeitos são compostos por exoesqueletos de crustáceos que podem apresentar entre seus principais constituintes a quitina (15-20 %), proteínas (25-40 %) e carbonatos de cálcio (40-55 %) além da astaxantina (pigmento carotenóide que fornece ao crustáceo a cor rósea).

Segundo Castagnolli (1992) o efluente do descasque de camarão apresenta ampla variação em decorrência das formas de manejo, da tecnologia empregada, das espécies envolvidas no processo, e principalmente, da intensidade de produção.

Caracterizado por um volume excessivamente elevado e de pouca massa, atualmente a casca do camarão é um resíduo de pouca utilização, porém com um excelente potencial de reaproveitamento (REDDING; TODD; MIDLEN, 1997).

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados neste efluente é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados a uma aplicação de tratamentos mais adequados. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas para o emprego de técnicas que possam contribuir para minimização dos impactos por ele gerados (CASTAGNOLLI, 1992).

3.2. A Quitina

Acredita-se que por volta de 1811, a quitina tenha sido isolada pela primeira vez, através de um estudo realizado com fungos. Verificou-se, inicialmente, que tais

fungos continham certa substância que era completamente distinta da encontrada nas paredes celulares vegetais, surgia então uma nova substância (ROBERTS, 1992).

Segundo Roberts (1992), somente em 1823, estudos relatam que uma substância de caráter insolúvel, contida na armadura/carapaças dos insetos, foi isolada e recebeu o nome de quitina. Foi assim chamada devido à origem grega da palavra “chiton”, que quer dizer túnica, envelope ou cobertura. Foram descritos, então, os primeiros estudos das semelhanças entre as substâncias suportes presentes na armadura dos insetos e as dos tecidos vegetais, a celulose.

Roberts (1992) ainda ressalta que, a partir do estudo da presença de quitina na carapaça de crustáceos sugeriu-se que ela seria também o material básico na formação do exoesqueleto de todos os insetos e possivelmente dos aracnídeos.

A quitina é classificada como um polímero linear e sua estrutura (Figura 1) é formada por unidades 2-acetamino-2-deoxi- β -D-glicose (~95 %) e 2-amino-2-deoxi- β -D-glicose (~5%) ligadas através de ligações $\beta(1\rightarrow4)$ (FURLAN, 1993; CAMPANA; SIGNINI, 2001; CARVALHO, 2006; BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).

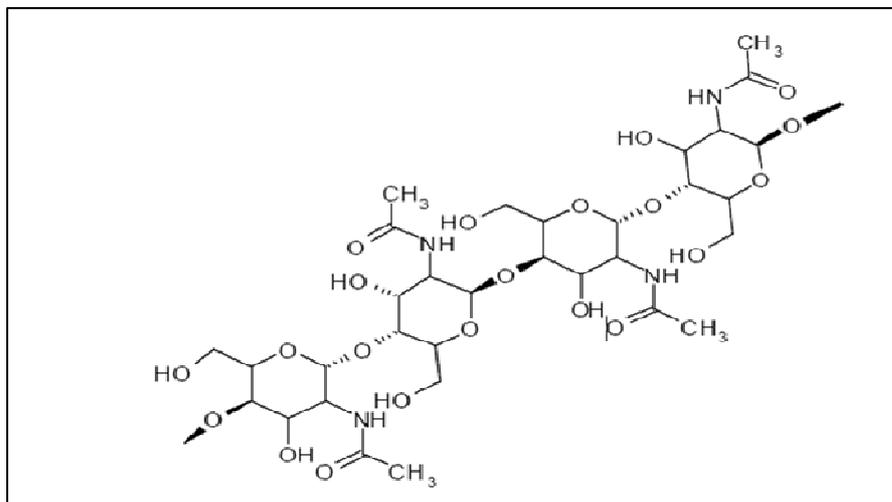


Figura 1. Estrutura da Quitina (CRAVEIRO; CRAVEIRO A.; QUEIROZ, 1999).

A quitina quando pura, pode ser caracterizada como um pó de coloração amarelada, de estrutura irregular e semicristalina, insolúvel em água, solvente orgânico e em alguns ácidos e bases diluídas. Em ácidos minerais concentrados sofre degradação da cadeia polimérica (MATHUR; NARANG, 1990).

3.3. A Quitosana

A quitosana foi descrita pela primeira vez em 1859, porém somente em 1894 o nome quitosana surgiu devido às características semelhantes entre ela e a quitina. Na época a quitosana foi caracterizada apenas como polímero insolúvel em água e como um excelente ligante (ANTONINO, 2007).

De acordo com Antonino (2007) devido à grande similaridade entre celulose, quitina e quitosana, uma enorme confusão estabeleceu-se entre elas e manteve-se até o início do século XX, quando as pesquisas demonstraram definitivamente que se tratavam de substâncias diferentes. A celulose na época, por ser já bastante explorada principalmente nas indústrias de papel e têxtil, passou a ser alvo de grande investimento tecnológico. Por outro lado, a quitina e quitosana ficaram restritas às pesquisas básicas e com pouco incentivo financeiro.

Segundo Hirano e Nagao (1989) o estudo e aplicação da quitosana só vieram a intensificar-se por volta de 1970. Só foi produzida industrialmente pela primeira vez em 1971 no Japão, e em 1986, este mesmo país já possuía quinze indústrias produzindo quitosana em escala comercial.

Diante das expectativas, Hirano e Nagao (1989) enfatizam que os EUA e o Japão, vêm se destacando como os maiores produtores, consumidores e pesquisadores deste polissacarídeo e derivados.

A quitosana, Figura 2, assim como a quitina, também é um polímero linear composto de unidades 2-amino-2-deoxi- β -D-glicose (60~100 %) e 2-acetamino-2-deoxi- β -D-glicose (0~50 %). É o principal derivado da quitina, cujo grau de desacetilação, distribuição de massa molar e conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria-prima e dos métodos de preparação (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; CAMPANA; SIGNINI, 2001; CARVALHO, 2006; FURLAN, 1993).

O grau de desacetilação (GD) confere à quitosana o número de unidades desacetiladas (N-desacetilados) e pode ser definido como o número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica, após a reação de desacetilação da quitina (ANTONINO, 2007).

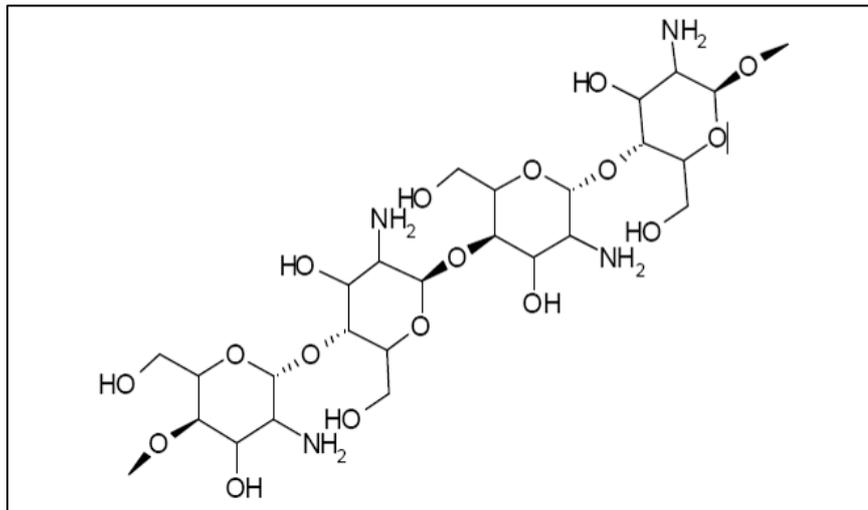


Figura 2. Estrutura da Quitosana (CRAVEIRO; CRAVEIRO A.; QUEIROZ, 1999).

A quitosana é obtida pela desacetilação da quitina (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; CAMPANA; SIGNINI, 2001; CARVALHO, 2006; FURLAN, 1993), onde ocorre hidrólise dos grupos acetamida da quitina. Para que ocorra esta conversão (Figura 3) usa-se uma base como catalisador, e o íon OH^- da base se liga ao carbono da carbonila dando início à reação, pois o OH^- é atraído pela carga positiva parcial do carbono da carbonila. Tendo em vista que a reação ocorre em meio aquoso, o

nitrogênio captura o íon H^+ da água, quebrando a ligação entre carbono e nitrogênio obtendo-se como produto final a quitosana, hidróxido de sódio e ácido acético (SOLOMONS; FRYHALE, 2006).

A hidrólise pode ser alcançada em meio ácido ou alcalino, mas a primeira condição não é empregada devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).

Hennig (2009) em seus estudos apresenta a reação de desacetilação (a;b) a partir da quitina produzindo quitosana (c); hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (CH_3COOH).

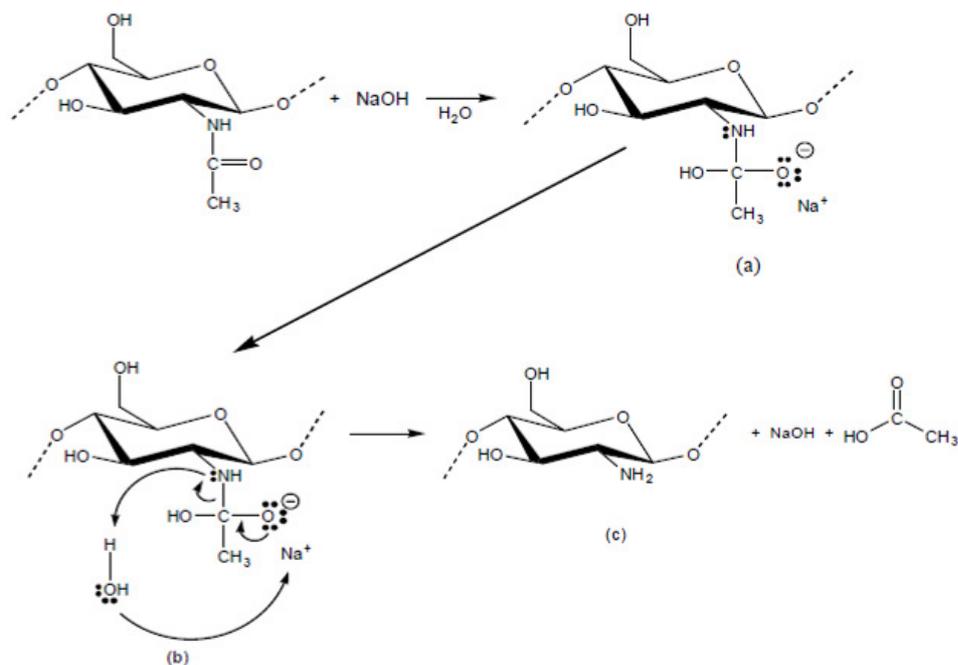


Figura 3. Conversão da quitina e os produtos resultantes da reação.

A quitosana apresenta importantes propriedades tais como baixa toxicidade e condição antialérgica, pode ser empregada como anticoagulante, é biodegradável, biocompatível e antibactericida (CAMPANA; SIGNINI, 2001; COSTA et.al., 2007; ROBERTS, 1992; ATCHE et al., 2000).

Segundo Tonhi e Peplis (2002) ela ainda pode ser utilizada como biomaterial na forma de micropartículas, em gel e membranas. Atua como veículo de liberação de fármacos, em bandagens, géis injetáveis e em membranas periodontais, isso devido a sua alta hidrofiliabilidade, resultado do grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica.

De maneira geral, pode ser considerada uma matéria-prima altamente renovável e economicamente viável, a quitosana atualmente está sendo utilizada em diversas áreas, como medicina, agricultura, biotecnologia, farmácia, oftalmologia, saneamento, na indústria de alimentos, cosméticos, têxtil, de papel, fotográfica, dentre outros (ANTONINO, 2007; CARVALHO, 2006).

Para tais aplicações, segundo Canella e Garcia (2001) a quitosana comercial exigida deve apresentar grau de desacetilação (GD) variando entre 70 a 95 %.

Hennig (2009), em seus estudos apresenta as características da quitosana comercial, conforme Tabela 2.

Tabela 2 -Características da quitosana comercial.

Quitosana	Especificações
Partícula	80 mesh pó ou fatia
Conteúdo de Umidade	< 10,0%
Conteúdo de Cinzas	< 1,0%
Insolubilidade	< 1,0%
Desacetilação	> 85,0%; >90,0%; 95,0%
Viscosidade	30-3000 CPS
pH	6-7
Empacotamento	10 a 25 kg

Segundo Battisti e Campana-Filho (2008), esse biopolímero é insolúvel em água, bases, álcool e acetona, sendo completamente solúvel em soluções de alguns ácidos orgânicos, devido à protonação de seus grupos amino, como por exemplo, o

ácido acético em pH inferior a 6. Alguns ácidos inorgânicos diluídos, tais como ácido nítrico, clorídrico, perclórico ou fosfórico podem ser utilizados para preparação de soluções de quitosana somente depois de prolongada agitação e aquecimento. A solubilidade da quitosana é normalmente investigada dissolvendo-a em ácido acético a 1 % ou 0,1M.

Santos *et. al.* (2003), discutem que a solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água.

O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração de quitosana. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar a quitosana. A quitosana ainda é susceptível a mudanças estruturais, devido à grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas e principalmente os grupos amino.

3.4. Diferenciação entre a quitina e a quitosana

Quimicamente a quitina e quitosana estão relacionadas, já que ambas são classificadas como polissacarídeos. O que distingue a quitina da quitosana é a substituição do grupo acetamino na posição do carbono 2 pelo grupo amino (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; CAMPANA; SIGNINI, 2001; CARVALHO, 2006; FURLAN, 1993).

Os autores ainda colocam que a quitina é uma fibra animal natural e a quitosana é produzida a partir da conversão da quitina. A diferenciação entre as propriedades da quitina e quitosana pode ser verificada através do teor de grupos N-desacetilados,

grau de desacetilação (GD) e pelos grupos NH_2 . A diferença também pode está baseada na solubilidade do biopolímero em meio ácido, no qual quitosana é solúvel, diferentemente da quitina, que é insolúvel

Segundo Antonino (2007), pode-se observar a diferenciação de seus grupos funcionais:

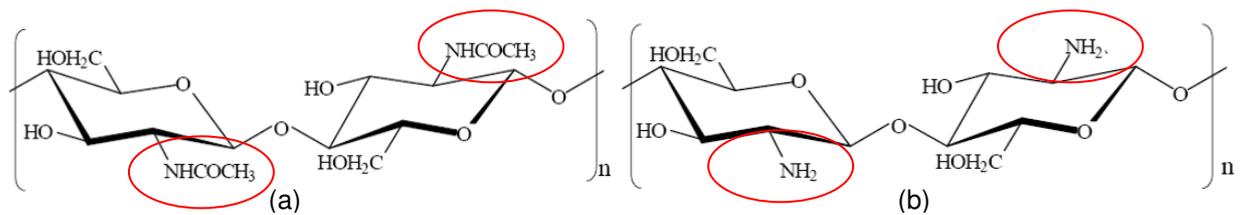


Figura 4. Diferenciação das estruturas de quitina (a) e quitosana (b).

Outra maneira de diferenciação, segundo Laranjeira e Favere (2009) é a massa molar média. A quitina possui sua massa molar geralmente maior do que 10^6 Daltons, enquanto a quitosana comercial, fornecida hoje pela indústria química, tem uma massa molar média na faixa de 10^5 a $1,2 \times 10^6$ Daltons.

Antonino (2007) ainda descreve em seus estudos que a espectroscopia na região do infravermelho (IV) também permite distinguir a estrutura química da quitina em relação à quitosana, através do comportamento característico de seus grupos funcionais.

Ao analisar as amostras de quitina e quitosana, Antonino (2007), descreve tal comportamento mediante três amostras (Figura 5). Ressalta que nos espectros das amostras das quitinas pode-se observar que a banda da região de 3400 cm^{-1} , é intensa e larga, isso devido às vibrações de estiramento axial do grupo OH presente na quitina, à qual está sobreposta a banda de estiramento de N-H, e as bandas na região de 2900 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H.

O autor distingue as quatro bandas consideravelmente fortes, observadas entre 1700 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , são bem características. A banda em 1655 cm^{-1} é atribuída à deformação axial de C=O presente na quitina, denominada de amida I. A banda em 1560 cm^{-1} corresponde à mistura de dois modos vibracionais, N-H no plano e o estiramento C-H, que é chamada de amida II. A banda em 1380 cm^{-1} é atribuída à deformação angular simétrica do grupo CH_3 . A banda em 1313 cm^{-1} é menos intensa que as outras três e é atribuída às ligações C-N e C-H. Além destas bandas características as bandas de polissacarídeos aparecem na região entre $890 - 1150\text{ cm}^{-1}$.

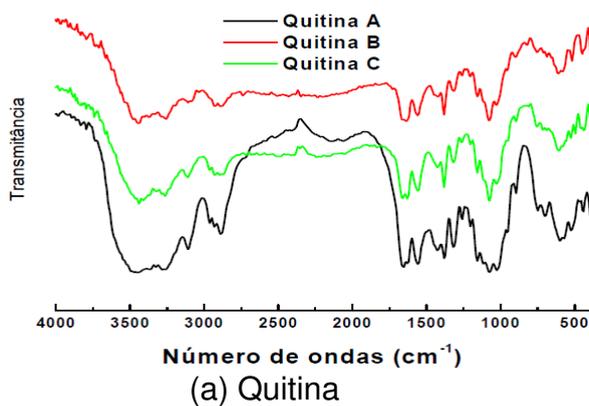


Figura 5. Espectros na região do infravermelho obtido para as amostras de quitina(a).

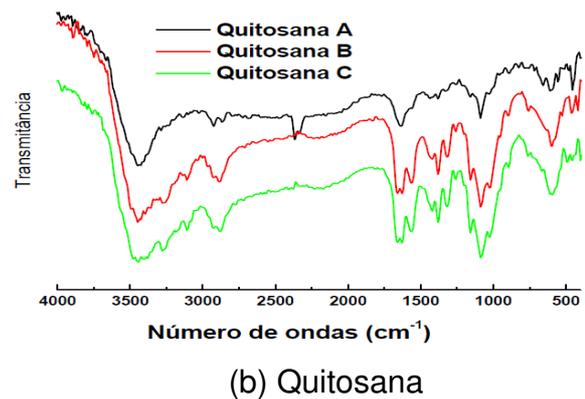


Figura 6. Espectros na região do infravermelho obtido para as amostras de quitosana (b).

Durante a análise da quitosana, Antonino (2007) descreve que é possível observar algumas diferenças que são atribuídas aos diferentes índices de grupos acetamida, principalmente nas regiões correspondentes aos intervalos de número de onda 3700 a 3000 cm^{-1} e 1800 a 1500 cm^{-1} .

Antonino (2007) compara os espectros das quitosanas, já apresentados na Figura 6, com os da quitina e modificações na região entre 1700 a 1300 cm^{-1} . No caso das amostras de quitosana, ocorre o desaparecimento do pico em torno de 3480 cm^{-1} presente no espectro da quitina. Surge uma nova banda a 1600 cm^{-1} e um

desaparecimento da banda em 1560 cm^{-1} associado à deformação NH_2 que predomina sobre a banda em 1655 cm^{-1} , que por sua vez está associada à carbonila ($\text{C}=\text{O}$) que tende a diminuir, conforme vai aumentando o grau de desacetilação da quitosana.

Ainda o autor salienta, que o desaparecimento das duas bandas entre as regiões 3200 e 3100 cm^{-1} , como já mencionado, está relacionado à desacetilação do grupo NHCOCH_3 , transformando a amida em amina primária. Entretanto, nota-se a permanência das bandas nas regiões em torno de 3400 cm^{-1} , que esta relacionada à hidroxila.

3.5. Etapas para obtenção da quitosana

As condições e a sequência das etapas empregadas na extração da quitina possuem influência sobre o rendimento do processo e sobre as características do polissacarídeo (CARVALHO, 2006).

Diante dessas considerações, os fornecedores de quitina comercial geralmente discriminam de maneira genérica a fonte natural usada para extrair o polissacarídeo. Não mencionam se utilizam apenas cascas ou se outras partes dos exoesqueletos dos crustáceos são empregadas em suas metodologias. Além disso, pouca ou nenhuma informação detalhada é fornecida com relação aos processamentos das matérias-primas, sequência de etapas e condições empregadas em cada uma delas. Dessa maneira, as características e a reatividade da quitina comercial podem variar, sendo comum encontrar resultados não reprodutíveis, mesmo quando gerados a partir da mesma matéria-prima (BATTISTI; CAMPANA FILHO, 2008).

De acordo com Canella e Garcia (2001), Dallabrida (2000) e Moura et.al. (2003) a principal matéria-prima de extração da quitina dentre outros já mencionados são as carapaças dos crustáceos. A quitina encontra-se firmemente associada aos demais constituintes do exoesqueleto. Desta forma, por estar impregnada nas carapaças e associada a proteínas, material inorgânico e lipídios, é necessário isolar a quitina através de um pré-tratamento.

De acordo com Santos et. al. (2003) somente após o pré-tratamento, pode-se obter quitosana, através do processo de desacetilação do material.

3.5.1. Pré-tratamento para obtenção da quitosana

O efeito da temperatura e o tempo de secagem segundo Pagani e Castro (2004) podem interferir na remoção dos constituintes formadores das cascas dos crustáceos, em especial nos camarões. Diante desta observação, em seu trabalho, as cascas de camarões quando secas às temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C; apresentam ainda uma grande quantidade de proteínas e cinzas, variando entre 39,7 % a 35,9 % e de 14,5 % a 12,2 % respectivamente. Esse resultado pode ser observado ao final de um tempo que varia entre 11 a 19 horas de secagem das cascas.

Além da temperatura e do tempo de secagem, Antonino (2007) descreve que diante das várias condições utilizadas de separação da quitina dos demais constituintes das carapaças, não existe um processo padrão, sendo que a maior parte deles não se reproduz, uma vez que o modo de preparação (temperatura, tempo de reação, concentrações das soluções e os reagentes utilizados nas etapas de produção) pode interferir em suas características físico-químicas.

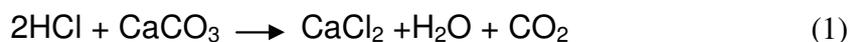
Segundo Battisti e Campana-Filho (2008), Canella e Garcia (2001), Moura et.al. (2003), Antonino (2007), Hennig (2009) e Assenhaimer e Rúbio (2003) para isolar a quitina é necessário que as cascas dos crustáceos sejam submetidas às etapas de desmineralização, desproteíntização e despigmentação.

3.5.2. Desmineralização

Considera-se que conteúdo mineral do exoesqueleto dos crustáceos *in natura* oscile entre 30 e 55 %, sendo este constituído principalmente por carbonato de cálcio e em menor proporção (10 %) por fosfato de cálcio (PINTO, 2005).

Segundo Antonino (2007) a remoção desses minerais ocorre através de reações com diferentes ácidos. Tais como o HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, HCOOH e o HCl.

As soluções diluídas de ácido clorídrico são geralmente as mais utilizadas neste tipo de reação, gerando cloretos hidrossolúveis e liberando dióxido de carbono (Reação 1). Para que não ocorra despolimerização da quitina nativa, a reação deve ser executada a temperatura ambiente (CARVALHO, 2006).



Reação 1. Desmineralização

Os tratamentos propostos na literatura para esta etapa empregam diferentes condições para ocorrência das reações. As temperaturas empregadas podem variar entre 0 °C a 100 °C e os tempos de reação de 30 minutos até mais que dois dias. Porém, um tratamento com soluções concentradas de ácido, temperaturas elevadas

e com o período de tempo prolongado não são recomendáveis, pois podem comprometer o objetivo da etapa (CARVALHO, 2006).

Canella e Garcia (2001) ao promoverem a desmineralização, submeteram as cascas de crustáceos a reação com HCl (ácido clorídrico), com adição de solução de 1-octanol, para diminuir o efeito do gás carbônico gerado durante a etapa. Durante todo o período da reação o material foi submetido à agitação constante em temperatura ambiente. O material obtido foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada até a neutralidade das águas de lavagem.

Moura et.al. (2006) e Hennig (2009) promoveram a desmineralização apenas com HCl sob mesmas condições descritas anteriormente. Já Antonino (2007) utilizou para esta etapa, soluções com diferentes concentrações de HCl, avaliando a eficiência das mesmas no processo. Enquanto Battisti e Campana-Filho (2008) apenas acrescentaram calor à reação.

3.5.3. Desproteínização

Segundo Antonino (2007) após a desmineralização é necessário que ocorra a remoção das proteínas. Neste processo podem ser utilizados um grande número de solventes, tais como: soluções aquosas de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₄, CaHSO₃, Na₃PO₄ e Na₂S.

Dentre os compostos acima citados, Cardoso (2008) enfoca que o mais utilizado é o NaOH (hidróxido de sódio). As soluções apresentam em geral concentrações de 1 a 20 % e as temperaturas de ocorrência das reações podem variar de 20 °C a 100 °C. Neste tratamento as proteínas são hidrolisadas gerando fragmentos solúveis. Como esta etapa pode ocasionar a desacetilação da quitina devido ao meio alcalino,

é recomendável que as reações sejam realizadas sob condições moderadas de concentrações de reagentes, temperaturas e por tempos curtos, suficiente apenas para promover a remoção de proteínas.

Canella e Garcia (2001) extraíram os componentes protéicos através de uma solução aquosa de NaOH sob agitação constante. Em seguida o material desproteinado foi filtrado e lavado com água destilada até a neutralidade das águas de lavagem.

Moura et.al. (2003), Battisti e Campana-Filho (2008), Hennig (2009) realizaram de mesma metodologia, com diferença apenas nas concentrações da solução de NaOH e ao final do processo de lavagem o material foi levado a estufa para efeito de secagem.

Assenhaimer e Rúbio (2003) efetuaram a desproteínização assim como Canella e Garcia (2001) e buscaram ainda promover à amostra um certo grau de desacetilação.

Antonino (2007) utilizou diferentes concentrações de NaOH expondo o material a agitação dentro de um determinado intervalo de tempo. O material resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. Em seguida, a amostra foi seca em estufa.

3.5.4. Despigmentação

Na última etapa do pré-tratamento, os pigmentos que não foram eliminados durante a desmineralização e desproteínização, podem ser extraídos por despigmentação (branqueamento) com uso de agentes oxidantes. A oxidação com NaClO (hipoclorito de sódio) vem sendo a mais utilizada, mas outros agentes podem ser utilizados

como por exemplo KMnO_4 , NaClO , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e H_2O_2 ou ainda por etanol ou acetona (ANTONINO, 2007; CARVALHO, 2008).

Canella e Garcia (2001) promoveram a retirada de pigmentos em suspensão com solução de NaOCl . Já Moura et.al. (2003) realizou a etapa de despigmentação em um tanque de agitação, com o mesmo reagente. O material sólido resultante foi lavado até pH neutro. A secagem do produto obtido foi realizada em estufa para que a entrada no reator de desacetilação não alterasse a concentração da solução de NaOH .

A metodologia de despigmentação utilizada por Battisti e Campana-Filho (2008) emprega etanol anidro e solução de óxido de lantânio, durante períodos prolongados de tempo para ocorrência da reação. Já Antonino (2007) acrescenta na reação o efeito da temperatura.

Hennig (2009) realizou a desodorização/despigmentação de maneira semelhante à Moura et.al. (2003), porém em proporções menores de amostra.

3.5.3. Desacetilação

Ao fim das etapas de pré-tratamento obtém-se um material sólido identificado como quitina, um polímero de estrutura irregular e natureza semicristalina. A partir desse resultado, para se obter quitosana, é necessário que seja promovida a reação de desacetilação da quitina (BATTISTI; CAMPANA FILHO, 2008).

Cardoso (2008) apresenta diversas técnicas para obtenção da quitosana. Entre elas a hidrólise enzimática (possui custo elevado e baixa eficiência); fusão alcalina (promove desacetilação, todavia promove severa despolimerização); desacetilação homogênea (possui baixa eficiência, exige tempo prolongado de reação e o produto

final possui pouca aplicabilidade); além de outras não convencionais, como a explosão a vapor, extrusão reativa, tratamento com microondas e com ultra-som. Entretanto dentre os procedimentos mais empregados, está a reação que ocorre por via da desacetilação heterogênea, devido a interação do meio reacional com os sítios funcionais da quitosana.

Lima, Ribeiro e Airolti (2006) afirmam que um grande número de modificações químicas podem ocorrer também através das rotas homogêneas. Porém, nesta rota é imprescindível solubilizar a quitina e a quitosana com soluções de cloreto de lítio e ácido acético, respectivamente, o que a rota heterogênea não requer. As modificações químicas da quitosana podem ocorrer de forma concomitante através dos carbonos 2 e 6.

Os autores relatam ainda, que quando promovida em etapas reacionais, a reação é direcionada primeiramente ao carbono 2, seguido do carbono 6, cujas modificações são denominadas de N-acetilação.

Souza (2002), ilustra, na Figura 7, a desacetilação da quitina:

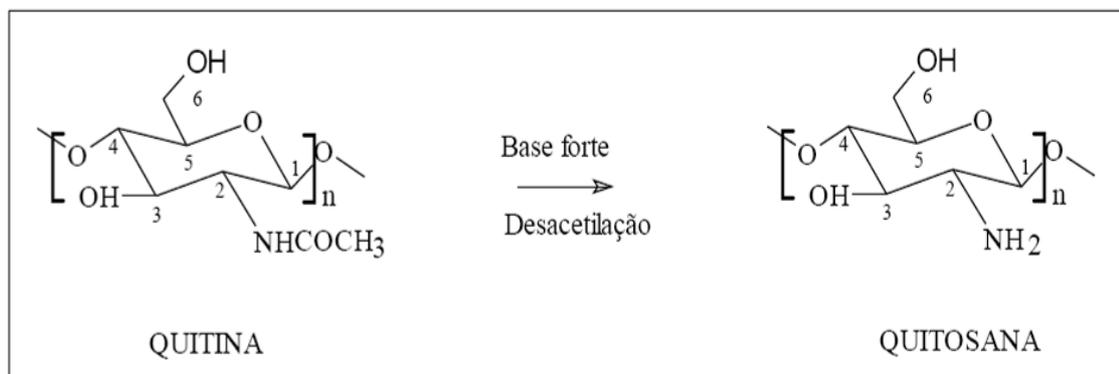


Figura 7. Esquema da reação da desacetilação da quitina

Em se tratando de reatividade, os autores ainda afirmam, que os grupos pendentes ligados aos carbonos do anel obedecem à ordem decrescente $C2 > C6 > C3$ (Figura 8), referentes ao grupo amino da quitosana, ao grupo hidroxil primário de caráter mais instável e ao grupo hidroxil secundário, respectivamente.

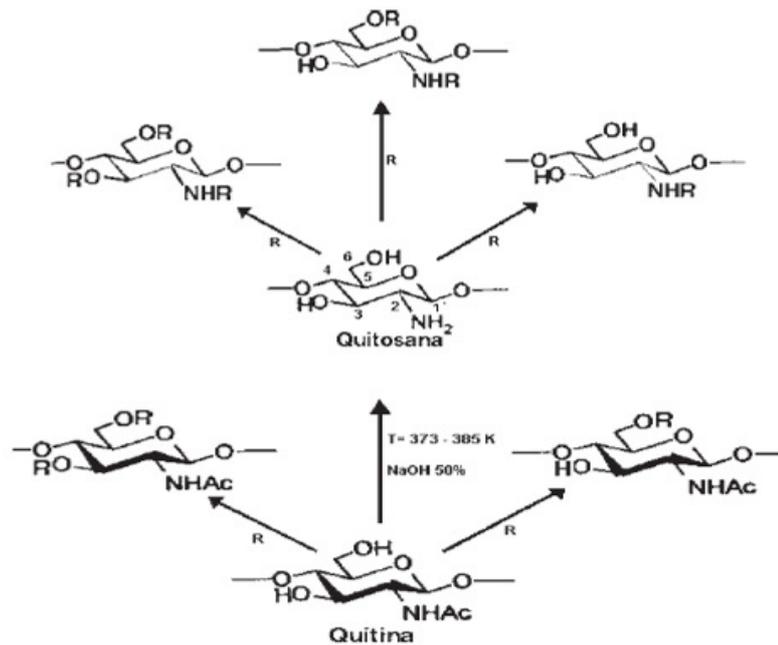


Figura 8. Rotas da desacetilação.

A desacetilação heterogênea da quitina (QNHOAc), para obtenção da quitosana (QN_{H2}) é realizada por digestão alcalina, em altas temperaturas e intervalos de tempo prolongados, sendo que o grupo acetila (acetamida) é liberado na forma de ácido acético. Após a desacetilação a quitosana, então passa a ser caracterizada pelo seu grau de desacetilação (QUEIROZ; NASCIMENTO; LIMA, 2007).



Reação 2. Desacetilação

O grau de desacetilação (GD) pode ser calculado por $(GD = 1 - GA)$, onde GA (grau de acetilação) é uma condição característica do grupo acetil da quitina antes da conversão em quitosana (ANTONINO, 2007).

Segundo Costa et.al. (2007) os principais fatores que podem afetar a eficiência da desacetilação da quitina e as características das quitosanas obtidas são:

- a) temperatura e tempo de reação;
- b) concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois de cadeia curta e cetonas são empregadas);
- c) razão quitina/álcali;
- d) tamanho das partículas de quitina;
- e) atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização.

Desta forma, não se pode definir uma condição padronizada para a realização dessa reação (COSTA et.al., 2007).

A reação de desacetilação com presença de aditivos (Figura 9) visa minimizar a ocorrência simultânea de despolimerização da quitina ao se acrescentar substâncias como o tetraborohidreto de sódio (NaBH_4) e a antraquinona, assim como submeter a reação ao borbulhamento de gases inertes (nitrogênio e argônio) (CAMPANA; SIGNINI, 2001).

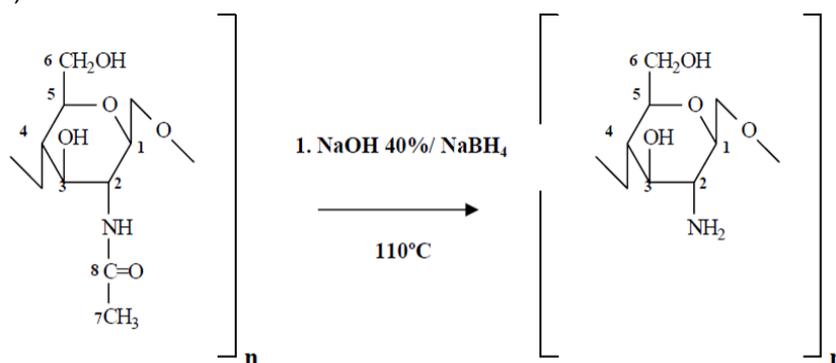


Figura 9. Desacetilação com aditivo (Oliveira, 2006).

Campana e Signini (2001) ao promoverem a desacetilação, submeteram o material quitinoso a solução aquosa de NaOH (hidróxido de sódio) e a suspensão foi mantida sob agitação mecânica constante durante longo período de tempo em reator conectado com banho termostático de circulação. A esta etapa também se avaliou o efeito de aditivos além do fluxo de gás inerte (nitrogênio ou argônio), visando minimizar a ocorrência simultânea de despolimerização. Após este período a suspensão era filtrada e o sólido lavado com água até a neutralidade das águas de lavagem; em seguida era lavado com metanol e então seco à temperatura ambiente.

Canella e Garcia (2001) dispersaram a quitina em solução aquosa de NaOH contendo dodecil-sulfato de sódio (SDS) e NaBH₄ (tetraboridreto de sódio). A reação de procedeu conforme descrita anteriormente, porém era interrompida por resfriamento e diluição do meio reacional com água destilada até que atingisse pH neutro.

Rodrigues (2003) promoveu a reação de desacetilação da quitina em larga escala, sem aditivos dentro das mesmas condições já descritas. Já Assenhaimer e Rúbio (2003) estabeleceram proporções de amostra em relação ao volume de solução utilizado para reação. A temperatura reacional mostrou-se a mais baixa dentre as outras apresentadas.

Moura et. al. (2003), Oliveira (2006), Lima, Ribeiro e Airoidi (2006), Battisti e Campana-Filho (2008), Carvalho (2006) e Hennig (2009) promoveram a reação conforme as metodologias descritas anteriormente. Porém, Carvalho (2006) após lavar a quitosana resultante com água destilada até pH neutro, lavou também com etanol e acetona, para promover a desidratação. O produto final foi seco em estufa. Hennig (2009), ainda avaliou o percentual de secagem da quitosana, onde a amostra foi seca até atingir a umidade comercial.

Antonino (2007) descreve em seu procedimento metodologias diferenciadas, com finalidade de compará-las. As diferenças estão nas proporções da amostras, nas concentrações das soluções e ao efeito da adição ou não do álcool isopropílico e de tetraborohidreto de sódio (NaBH_4). Em seguida, o material era lavado com etanol e filtrado à vácuo. A secagem aconteceu à temperatura ambiente e, posteriormente, em estufa.

3.6. Grau de desacetilação

O termo quitosana é empregado para identificar as quitinas desacetiladas que possuam grau de desacetilação maior ou igual a 50 % (BATTISTI; CAMPANA FILHO, 2008). De acordo com Queiroz, Nascimento e Lima (2007) e Cardoso (2008), a caracterização química do sub-produto quitosana pode ser definida a partir de GD % 60.

Conforme estudos de Santos et. al. (2003) um dos métodos de análise do grau de desacetilação (GD) acontece por meio da titulação condutimétrica. O princípio básico da titulação condutimétrica é a substituição de íons que possuem certa condutividade por outros íons, com condutividade diferente.

Moura et. al. (2003), para a determinação do grau de desacetilação, utilizou o método de titulação potenciométrica linear, em que as amostras de quitosana eram dissolvidas em ácido clorídrico e tituladas com hidróxido de sódio. Para o cálculo do grau de desacetilação da amostra utilizou as Equações 1 e 2.

$$GD(\%) = \phi / [(W - 161\phi) / 204 + \phi] \times 100 \quad (1)$$

$$\phi = (N_A V_A - N_B V_B) / 1000 \quad (2)$$

Em que:

N_A e a concentração de HCl (N); V_A e o volume de HCl (mL);

N_B e a concentração de NaOH (N);

V_B e o volume do NaOH no ponto de extremidade (mL);

W e a massa da amostra (g), e

161 corresponde a massa molar da unidade D-glucosamina em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

204 é massa da quitosana.

Hennig (2009), Antonino (2007), Carvalho (2006) e Santos et.al. (2003) promoveram a desacetilação com metodologias semelhantes à Moura et. al. (2003) e descreveram as curvas condutimétricas das amostras de quitosana apresentada na Figura 10. O primeiro ramo linear originado representa a neutralização do ácido presente, o segundo corresponde à neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana e o terceiro conjunto de pontos refere-se ao excesso de base, após o ponto de equivalência.

Segundo os autores estas três retas originam por extrapolação dois pontos de inflexão, que correspondem ao volume de base necessário para neutralizar os grupos amino protonados.

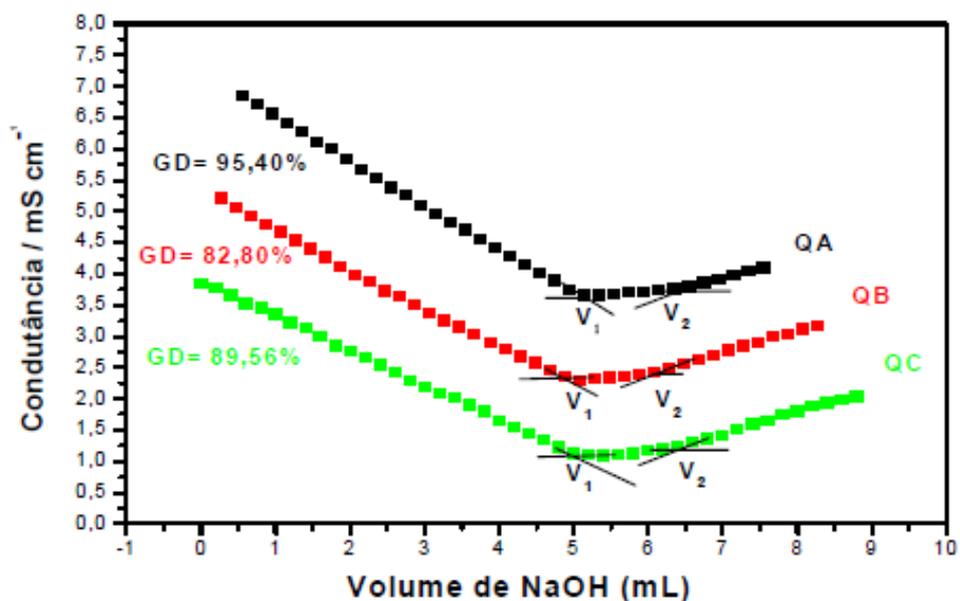


Figura 10. Curvas da titulação condutimétrica segundo Antonino (2007).

Ainda, apontam que o número de equivalentes de grupos ácidos era calculado usando as Equações 3 e 4.

$$\% \overline{GD} = \frac{16,1[\textit{base}](V_2 - V_1)}{m} \quad (3)$$

$$\% \overline{GD} = 100 - \% \overline{GA} \quad (4)$$

Em que:

GD é o grau médio de desacetilação;

GA é o grau médio de acetilação;

V1 é o volume de base usado para neutralização de HCl em excesso, expresso em mL;

V2 – V1 é o volume de base usado para neutralização dos grupos aminos ácidos de quitosana, expresso em mL;

[Base] é a concentração da base e;

m é a massa da quitosana.

3.6.1. Comparação dos resultados obtidos para as diferentes metodologias

Diante do levantamento bibliográfico, os valores apresentados na Tabela 3 representam o GD (grau de desacetilação).

Certas amostras de quitosana foram adquiridas para execução dos trabalhos, através da compra por meio de um laboratório. Essa informação aparece diante dos referidos autores. Os estudos apontam o foco da determinação do grau de desacetilação da quitosana, não tendo como prioridade obtê-la.

Em outros estudos os resultados referem-se à obtenção da quitosana por metodologias diferenciadas, contudo através do processo de desacetilação, para posterior análise do material.

Isso varia de acordo com a proposta de cada projeto de pesquisa realizado, bem como o efeito do aditivo e sua ausência.

Tabela 3. Metodologias aplicadas ao estudo

	Quitina adquirida (laboratório)	Quitina obtida (extração)	GD (%) com aditivo	GD (%) sem aditivo
Battisti e Campana-Filho (2008)	Não	Sim	89,4	94
Campana e Signini (2001)	Sim	Não	88,4	91,5
Santos et.al. (2003)	Sim	Não	-	91,2
Antonino (2007)	Não	Sim	< 95,4	< 89,4
Lima; Ribeiro e Airoidi (2006)	Sim	Não	-	80
Carvalho (2006)	Sim	Não	-	73
Canella e Garcia (2001)	Não	Sim	-	92
Gomes (2007)	Sim	Não	-	55 a 85
Hennig (2009)	Sim	Não	-	87
Moura et.al. (2003)	Não	Sim	-	85,6
Laurentino (2005)	Sim	Não	-	90
Assenhaimer e Rúbio (2003)	Não	Sim	-	90

3.7. Efluente gerado do processo

A Resolução 357/05 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) cita que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o efetivo tratamento e se estiverem dentro das condições, padrões e exigências conforme estabelecidas por esta norma. Estes parâmetros são estabelecidos pelos CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos) e pelos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos.

De acordo com Roques (2006), no Brasil existem poucos trechos de cursos d'água com classes de enquadramento definidas. Dessa forma, ao analisar a outorga de lançamento de poluentes nesses corpos d'água, é necessário antes de tudo, realizar uma definição das classes de enquadramento para então calcular a carga máxima

de poluentes que um corpo de água pode assimilar, sem que os padrões de qualidade para o corpo de água sejam violados.

A Lei n.º 9.433/97 é o instrumento normativo que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e que estabelece dentre outros instrumentos normativos esse enquadramento dos corpos de água dentro das classes de uso.

Dentro deste contexto, estratégias apropriadas de manejo dos resíduos são indispensáveis para manter a legalidade, a rentabilidade e a sustentabilidade de qualquer empreendimento aquícola. Entre as atividades diretas e indiretas da aqüicultura, a carcinicultura e pesca extrativista do camarão vem se destacando por sua ampla difusão em várias partes do mundo (CAVALCANTI, 1998; OSTRENSKY; BORGHETTI; PEDINI, 2000).

Diante deste crescimento, as indústrias de beneficiamento do pescado, podem ser consideradas geradoras de um grande volume de resíduos prejudiciais ao meio, entretanto, a geração desses rejeitos não é exclusividade delas. Ao se desenvolver pesquisas em laboratórios de modo geral também são gerados resíduos de elevada diversidade e de grande volume e com características variáveis (ALECRIM et. al., 2007).

Segundo Afonso et. al. (2003) alguns aspectos devem ser levados em consideração, os quais facilitam e ajudam no gerenciamento dos resíduos:

1. Prevenir a geração dos mesmos, modificando ou substituindo o experimento por outro menos impactante;
2. Minimizar a proporção de resíduos perigosos que são inevitavelmente gerados, através da utilização de pequenos volumes; o trabalho em microescala, além de gerar pouco resíduo, pode ainda diminuir os custos com reagentes a curto e longo

prazo, embora algum investimento com vidraria de tamanho pequeno deva ser realizado;

3. Segregar e concentrar correntes de resíduos de modo a tornar viável e economicamente possível a atividade gerenciadora. A segregação dos resíduos facilita muito o trabalho, independentemente se o destino final é a incineração, o reuso ou a reciclagem;

4. Tratar o resíduo da forma mais adequada possível, estocando pelo menor tempo possível e;

5. Dispor o resíduo de maneira segura.

Dentro deste contexto, pode-se afirmar que os efluentes gerados durante o desenvolvimento de pesquisas pode ser facilmente caracterizado, inventariado e gerenciado, uma vez que se conhece a fonte geradora. Ao ser recuperado, pode não somente ser sucessivamente reutilizado no mesmo processo em que foi gerado, como também podem se transformar em matéria-prima para outros processos (AMARAL et al., 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada neste trabalho foram cascas de camarão coletadas diretamente em locais de beneficiamento do pescado, na região da Barra do Riacho, Aracruz-ES.

Para comercializar o camarão, primeiramente ele é separado de acordo com o seu tamanho. Em uma esteira de triagem, Figura 11, os funcionários manualmente fazem a separação gradual dos crustáceos a fim de classificá-los diante do valor de comercialização.



Figura 11. Separação dos camarões.

Fonte: <http://www.nordeste rural.com.br>.

Em seguida, já sem o cefalotórax, os camarões são levados a uma esteira de descasque. Durante o processo de retirada das cascas, uma corrente de água é aplicada ao equipamento para promover a limpeza (Figura 12).



Figura 12. Os camarões em esteira de descasque.
Fonte: <http://www.nordeste rural.com.br>

O efluente resultante possui resíduos sólidos (Figura 13) e água residuária com potencialidade de gerar impactos negativos de acordo com a maneira que for descartada.



Figura 13. Resíduo gerado do beneficiamento do camarão.

As Figuras 14 e 15 retratam a maneira inadequada da disposição dos resíduos sólidos do provenientes do beneficiamento de camarão.



Figura 14. Destinação inadequada dos resíduos sólidos gerados durante o beneficiamento do camarão.



Figura 15. Corpo hídrico receptor dos resíduos de camarão.

Buscou-se padronizar duas novas metodologias que vão desde a etapa de pré-tratamento até a produção final da quitosana.

Toda a parte experimental foi realizada nos Laboratórios da Faculdade de Aracruz e a Figura 16 mostra como foi planejada a realização dos experimentos.

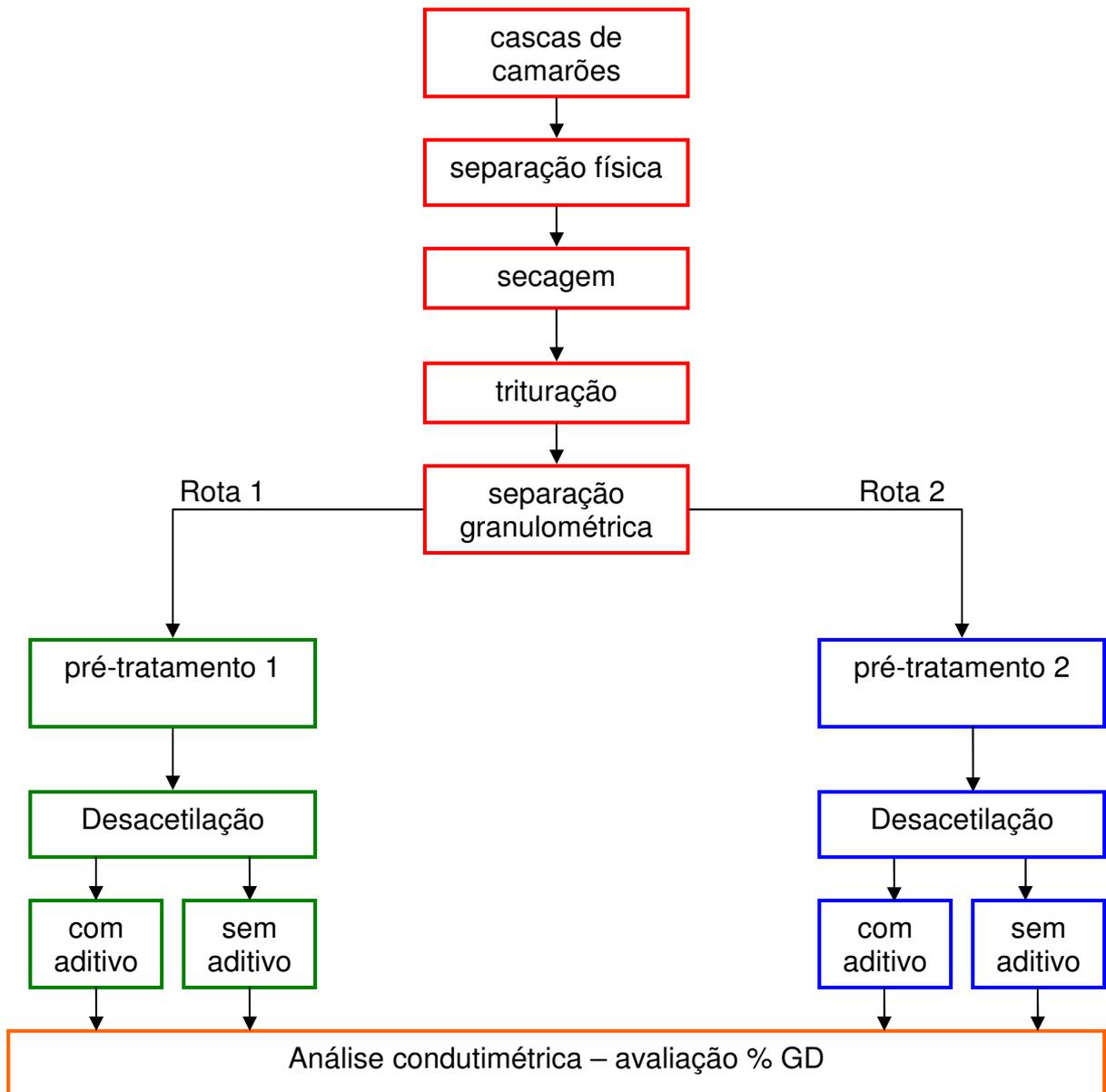


Figura 16. Organograma metodológico

Etapas comuns

Separação física

As cascas coletadas, Figura 17, e ainda frescas foram submetidas a separação física manual com objetivo de remover vísceras e material vegetal.

Em seguida foram lavadas em água corrente e o excesso de água foi retirado com a utilização de uma peneira, através do escoamento da água.



Figura 17- Cascas de camarão

Secagem/Trituração

A secagem dos exoesqueletos do camarão aconteceu em uma estufa a 70 °C por 11 horas, conforme definido por Pagani e Castro (2004).

Após secas as carapaças foram moídas para obtenção de um material que fosse o mais uniforme possível. A eficiência do equipamento para a trituração não foi avaliada.

Separação Granulométrica

Com o objetivo de verificar a influência da granulometria do material na produção de quitosana frações foram separados em algumas faixas granulométricas (Figura 18) utilizando um sistema de classificação por peneiras (Figura 19).



Figura 18. Separação das amostras por granulometria



Figura 19 - Sistema de peneira utilizado na separação granulométrica

4.1. Pré-tratamento

Foram utilizadas duas rotas procedimentais distintas.

O pré-tratamento 1 indicado pela rota 1, iniciou-se com a desmineralização das cascas, em que 5 gramas de material foram transferidas para um béquer e tratadas em solução aquosa de HCl 0,5 mol L⁻¹ sob agitação constante, em uma manta de aquecimento, mantida sob agitação constante durante um período de 2 horas sob temperatura ambiente.

Em seguida a amostra foi filtrada a vácuo (Figura 20) com papel de filtro com porosidade de 28 µm. O filtrado foi submetido a lavagens sucessivas com água destilada até que a água residual atingisse a neutralidade. Cabe salientar que para atingir a neutralidade foram realizadas várias lavagens. O sólido resultante foi seco em estufa, por 12 horas a temperatura de 40 °C.



Figura 20. Aparato experimental utilizado nas etapas de filtração e lavagem das amostras.

A desproteínização foi realizada através do tratamento com 200 mL de uma solução aquosa de NaOH 5% v/v, sob agitação constante durante 3 horas à 50 °C. O material desproteínado foi filtrado e lavado com água destilada até a neutralidade. O sólido resultante foi seco em estufa, por 12 horas a temperatura de 40 °C

O produto sólido resultante da desproteínização foi colocado em suspensão em solução de NaOCl contendo 0,68% v/v, sob agitação constante durante 8 horas à 40°C. O sólido resultante foi seco em estufa, por 12 horas a temperatura de 40°C.

No pré-tratamento 2 (rota 2) as cascas dos camarões foram transferidas para um béquer e suspensas em uma solução aquosa de HCl 2,5 % e agitadas manualmente apenas para promover a interação das cascas com a solução (etapa de desmineralização).

Logo após as cascas foram filtradas e lavadas com água destilada até que a água residual atingisse a neutralidade.

Para a extração dos componentes protéicos, utilizou-se 200 mL de uma solução aquosa de NaOH 5 % v/v. O material desproteínado, após o contato imediato com a solução, foi filtrado e lavado com água destilada até a neutralidade.

O produto sólido resultante da desproteínização foi colocado em suspensão 200 mL de uma solução de NaOCl contendo 0,36 % p/v, para promover a despigmentação. O processo aconteceu durante o tempo suficiente para que ocorresse a mistura do material à solução.

O material sólido resultante deste tratamento foi filtrado, lavado com água destilada até que as águas de lavagem atingissem a neutralidade.

A última lavagem foi realizada com etanol a fim de retirar pigmentos ainda existentes. O filtrado foi transferido para uma placa de petri e seco à temperatura ambiente.

A comparação entre as metodologias empregadas nas rotas 1 e 2, podem ser resumidas conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo das metodologias aplicadas nas Rotas 1 e 2.

Etapas	Rota 1	Rota 2
Desmineralização	HCl 0,5 mol L ⁻¹ Duração: 2 horas Temperatura ambiente	HCl 2,5 % Interação do material com a solução, imediato.
Desproteíntização	NaOH 5% v/v Duração: 3 horas Temperatura: 50 °C.	NaOH 5 % v/v Interação do material com a solução, imediato.
Despigmentação	NaOCl contendo 0,68% v/v Duração: 8 horas Temperatura 40°C	NaOCl contendo 0,36 % p/v Interação do material com a solução, imediato.

4.2. Desacetilação

Com o intuito de promover a desacetilação, o material quitinoso, foi submetido a um procedimento similar à técnica empregadas por Campana e Signini (2001).

Nesta etapa, 4,6 g de material quitinoso, obtido após as etapas citadas anteriormente (desmineralização, desproteíntização e despigmentação) foram adicionados a 220 mL de uma solução de NaOH (40 %) submetidos a agitação constante a uma temperatura de $115,0 \pm 2$ °C (Figura 21) durante um período de 6 h.

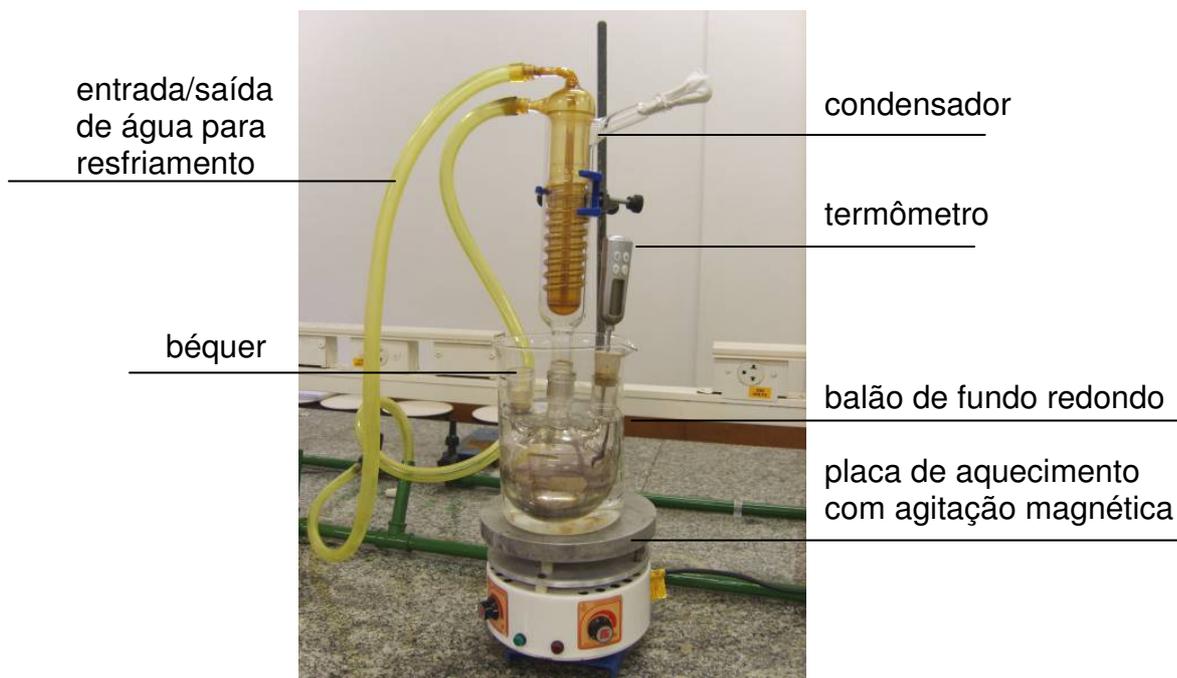


Figura 21. Aparato experimental utilizado nas reações de desacetilação.

Todas as reações de desacetilação foram realizadas com o mesmo material, obtido em séries, de acordo com o mesh Tyler (granulometria), de maneira a excluir os efeitos sob o tamanho das partículas.

Após este período a suspensão foi filtrada e o sólido lavado com água destilada até a neutralidade das águas de lavagem, logo a seguir foi lavado com metanol e então seco à temperatura ambiente.

Da mesma maneira, outros fatores e condições que afetam a reação e as características das quitosanas obtidas foram mantidos invariáveis em todos os experimentos, tais como temperatura, agitação e tempo de reação. Entretanto, as condições empregadas nas reações de desacetilação foram variadas com relação à presença de aditivos.

4.2.1. DESACETILAÇÃO COM ADITIVO

Com a adaptação à técnica de Campana e Signini (2001) a desacetilação de quitina recebeu um aditivo NaBH_4 (tetraborohidreto) sob mesmas condições de temperatura e tempo e ambiente reacional, a fim de acentuar o grau de desacetilação.

Segundo os autores, a proporção ideal para promover a desacetilação de 4,6 g de material quitinoso é de 0,1 g de NaBH_4 .

Após o aplicação da técnica, o material foi lavado com água destilada até atingir pH neutro, seguido da lavagem com metanol, conforme descrito pelos autores, e seco à temperatura ambiente. Atribui-se o uso do metanol a técnica como maneira de acentuar a despigmentação do material.

4.3. Determinação do Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado por titulação condutimétrica (SANTOS et. al., 2002).

De acordo com os autores 200 mg da amostra obtida após a desacetilação do material quitinoso, deve ser dissolvida em 40 mL de solução de ácido clorídrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação por 18 horas e titulada com $\text{NaOH } 0,17 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se para tal um medidor de condutividade digital Modelo RS232 TB 1000.

O grau de desacetilação foi determinado a partir dos dois pontos de equivalência obtidos durante a titulação. A partir desses valores, aplicados na Equação 5, é possível verificar os percentuais de desacetilação.

O cálculo de %GD foi obtido através da Equação 3, descrita por Moura et. al. (2003).

4.4. Caracterização do Material Residual do Processo

Para realização dessa etapa, firmou-se parceria com a Empresa Fíbria S/A, para que fosse possível a caracterização do efluente gerado durante a produção de quitina e quitosana.

A metodologia aplicada é a mesma utilizada pela empresa, em seu setor de monitoramento e controle ambiental, baseado no efluente gerado pela produção de celulose/papel. As referências e dados metodológicos são apresentados conforme descrito pela referida empresa para análise de DQO.

A análise baseou-se na verificação dos principais parâmetros físico-químicos que o efluente líquido gerado durante os ensaios laboratoriais.

1. Análise de DQO:

A amostra do efluente líquido, (150 a 250 g) foi homogeneizada e transferida para um desagregador de polpa com 2000 mL de água.

A amostra foi desagregada por aproximadamente 3 minutos.

Com o desagregador ainda em movimento foi retirado uma alíquota de 500 mL e transferida para um béquer.

Em seguida, o material foi filtrado a fim de formar uma manta, material sólido.

A manta formada foi lavada com três alíquotas de aproximadamente 100 mL de solução de NaOH 0,001 N, pressionando a polpa em cada lavagem.

Tal polpa foi seca em uma estufa a $105 \pm 3^\circ$ C por um período de uma hora. O material foi colocado no dessecador e pesado.

O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, aferindo-o com água. Com o auxílio de uma pipeta, 2 mL do filtrado foi transferido para um tubo contendo solução de DQO, padrão utilizada pela empresa.

A amostra foi submetida a digestão por 2 (duas) horas. O material entrou em ebulição entre 5 a 10 minutos, após o início do processo.

A amostra digerida resfriou a temperatura ambiente.

O excesso de dicromato foi titulado com solução de $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,07M (sulfato ferroso amoniacal hexahidratado), utilizando como indicador a ferroína.

O ponto de viragem considerado foi exatamente na primeira troca de cor azul esverdeado para marrom avermelhado.

2. Análise do pH

Utilizou-se um peagâmetro. Marca: Methohm. Modelo: 691, pH meter.

3. Análise de Acidez

Em 100 mL de amostra diluída, foi adicionado fenolftaleína 1% (indicador). A amostra foi titulada com hidróxido de sódio NaOH a 1N, procurando igualar a acidez ao volume de titulante (0,5 mL).

4. Determinação da Condutividade

Para verificação da condutividade, foi utilizado um aparelho eletrônico da Marca: Thermo Orion e Modelo 105 A +.

5. Determinação da Turbidez

A análise da turbidez aconteceu por meio de um Turbidímetro digital Modelo RS232 TB 1000.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Temperatura e período de secagem

De maneira a agregar eficiência a etapa de secagem, a separação física mostrou-se necessária e eficiente para o processo.

O efluente coletado possui em sua composição vísceras, partes vegetais e em alguns casos malharias das redes. A interferência de material não quitinoso, poderia interferir na característica do produto inicial, acentuando a ele um baixo teor de quitina e comprometendo até mesmo a sua extração.

Após a separação das casacas de camarão, outro fator determinante foi a determinação da temperatura e duração da secagem da matéria prima.

Nesta etapa foi verificada a temperatura e o tempo de exposição do material à estufa.

Através do levantamento de uma metodologia eficaz para a secagem, constatou-se a possibilidade de remoção de um considerável teor de proteínas e carbonato de cálcio mediante a temperatura de secagem das cascas do camarões a 70 °C, durante o período de 11 horas.

Tal resultado é compatível com o de Pagani e Castro (2004).

Nos experimentos iniciais, onde não ocorreu o controle da temperatura e do tempo de secagem, pode-se observar que as cascas eram em sua maioria carbonizadas quando submetidas a temperaturas mais elevadas e períodos de tempo mais prolongados.

5.2. Quitina

Através das metodologias apresentadas, após o pré-tratamento das rotas 1 e 2, obteve-se um material (Figuras 22 e 23) com característica de pó, de coloração amarelada, com estrutura irregular e insolúvel em água conforme descrito por Mathur e Narang (1990).



Figura 22 – Material quitinoso (#14)



Figura 23- Material quitinoso (# 28)

5.3. Quitosana

Já o material obtido após a desacetilação (Figuras 24 e 25), denominado quitosana, apresentava um aspecto morfológico semelhante à quitina. Todavia sua estrutura era de caráter mais amorfo lembrando flocos, com coloração mais clara e com menos odor.



Figura 24 – Quitosana (#14)



Figura 25 – Quitosana (# 28)

5.4. Caracterização da quitosana por espectroscopia de infravermelho (IV)

Com intuito de verificar se o produto final era realmente a quitosana, objeto do trabalho, foi realizada análise de espectroscopia na região do infravermelho (IV), conforme descrito por Antonino (2007).

A única análise de espectroscopia de infravermelho (Figura 26) levou a confirmação da presença das bandas estiramento axial de OH (3429,55), deformação axial de C-N de grupo amino (1317,78), estiramento vibracional C-O de álcool primário (1060) e estiramento vibracional de amina alifática (1072,39) o que comprovou, mediante as características padrões da substância em análise, que o material obtido era realmente quitosana.

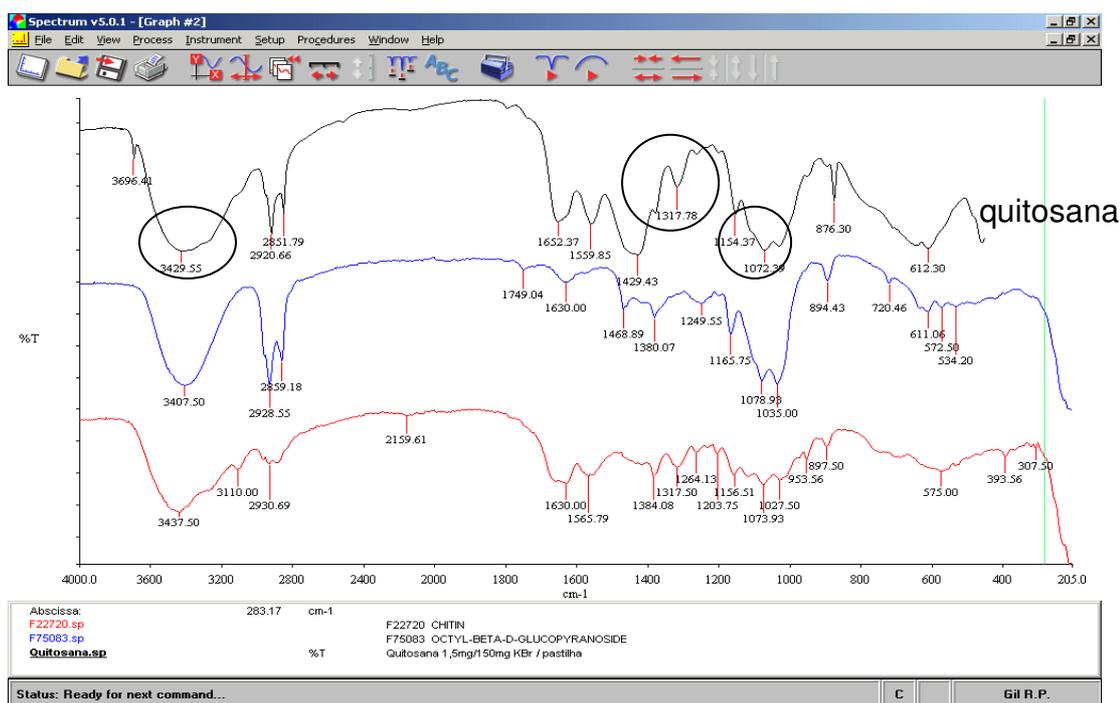


Figura 26. Caracterização da quitosana.

A análise de espectroscopia de infravermelho, não foi realizada no laboratório da Faculdade de Aracruz. A empresa que efetuou a análise foi a Aracruz Celulose, atual Fibria S.A.

5.5. Avaliação granulométrica

O efeito granulométrico foi avaliado através de quatro granulometrias diferentes. Com este resultado apenas verificou-se o grau de desacetilação das amostras, e não a eficiência das metodologias aplicadas pelo presente estudo.

O Gráfico 1 apresenta os resultados para diferentes granulometrias, que foi submetido às reações que pré-tratamentos e desacetilação, observou-se que quanto maior a superfície do material, isto é, quanto mais fino ou mais tritutado, mais efetivo foi o processo de conversão de quitina em quitosana.

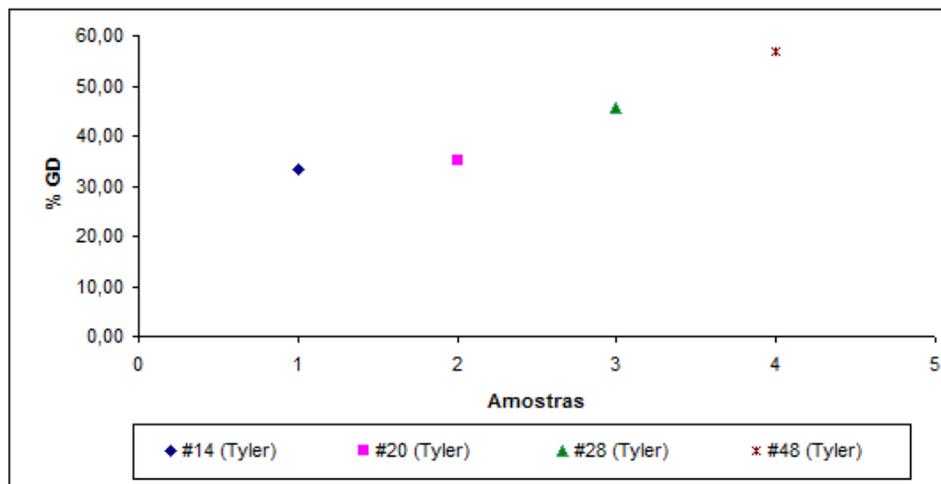


Gráfico 1. Resultado de GD% das diferentes granulometrias.

Avaliando o resultado referente à influência da granulometria, entende-se como quitosana amostras que possuam o grau desacetilação maior ou igual a 50% e que sejam solúveis em soluções diluídas de ácidos.

As amostras com granulometrias maiores mostraram-se pouco solúveis em meio ácido e os GD's (graus de desacetilação) foram inferiores aos padrões exigidos de acordo com a literatura, exceto para a amostra com o # 48, que resultou em um % GD de 56,92. Torna-se inviável, portanto, a utilização de partículas maiores que 0,3 mm.

5.6. Rotas experimentais

Após a definição da granulometria do material quitinoso e a partir das metodologias estabelecidas, foram realizados experimentos seguindo a duas rotas propostas e avaliando assim, os valores obtidos para o grau de desacetilação, bem como sua eficiência.

Para verificação do grau de desacetilação, o método de análise condutimétrica mostrou-se eficiente, de baixo custo e de fácil acesso e interpretação dos resultados. Os referidos resultados estão apresentados em forma de gráficos no Anexo A.

É válido ressaltar que todos os testes foram realizados com amostras padronizadas de tamanho inferior a 0,3 mm e executas em triplicadas (Tabela 4).

Tabela 5 -Resultados do GD(%) para diferentes rotas.

Tratamento/Amostras	A (% GD)	B (% GD)	C (% GD)	Média (% GD)	Desvio padrão
PRÉ-TRATAMENTO 1 (Rota 1) SEM ADITIVO	84,31	89,77	85,39	86,49	2,36
PRÉ-TRATAMENTO 1 (Rota 1) COM ADITIVO	90,59	92,23	92,1	91,64	0,74
PRÉ-TRATAMENTO 2 (Rota 2) SEM ADITIVO	86,24	89,23	86,22	87,23	1,41
PRÉ-TRATAMENTO 2 (Rota 2) COM ADITIVO	87,72	86,21	88,95	87,63	1,12

A rota 1, sem aditivo, apresentou um \overline{GD} (grau de desacetilação médio) de 86,49 % \pm 2,36 enquanto a rota 2, sem aditivo, apresentou um \overline{GD} 87,23 % \pm 1,41. Assim, diante dos resultados que mostram valores estatisticamente iguais, não se pode atribuir vantagens significativas para nenhuma das metodologias aplicadas.

O comparativo atende apenas a exigência do valor de grau de desacetilação exigido pelo comércio deste produto, conforme Canella e Garcia (2001), que atribui %GD entre 85 a 95 %. Sendo assim, o resultado encontrado para rota 2, sem aditivo, também mostrou-se adequado.

A análise da rota 1, com aditivo, apresentou um \overline{GD} (grau de desacetilação médio) de 91,64 % \pm 0,74 enquanto o da rota 2, com aditivo, apresentou um \overline{GD} 87,63 % \pm 1,12. Na Rota 1 a presença de aditivo representa o aumento. Corroborando com os dados constatados por Battisti e Campana-Filho (2006) e Campana e Signini (2001) em seus respectivos trabalhos.

5.7. Material residual

Das prováveis características físico-químicas que o rejeito poderia apresentar apenas algumas foram investigadas.

Buscou-se atribuir parâmetros que melhor caracterizassem o efluente líquido gerado durante a execução dos procedimentos executados para extração de quitina e obtenção de quitosana, dentro das possibilidades de análise para tais amostras.

As etapas de pré-tratamento, principalmente, dentre outras do processo ocasionaram um considerável volume de descarte.

Nas etapas de desacetilação utilizou-se reagente comum a uma das etapas do pré-tratamento em quantidades muito inferiores, sendo assim optou-se em não avaliar o rejeito desta etapa.

Inicialmente, o rejeito pode ser caracterizado como um material líquido e turvo e de forte odor. Análises mais específicas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados da caracterização do rejeito gerado pelo pré-tratamento de obtenção da quitina e quitosana.

Análise	Padrão Conama	Efluente da desmineralização	Efluente da desproteinização	Efluente da despigmentação	Efluente Total
DQO	≤ 100 kg O ₂ /dia	91,20 kg O ₂ /m ³	80,15 kg O ₂ /m ³	92,10 kg O ₂ /m ³	90,23 kg O ₂ /m ³
pH	5 a 9	6,3	12,7	7,5	12,1
A. V. T.**	*	0,47 g/L	5,96 g/L	0,057 g/L	2,46 g/L
Condutividade	*	11,40 mS	21,1 mS	4,9 mS	8,07 mS
Turbidez	<100 UNT	749 UNT	64 UNT	8 UNT	920 UNT

* não estabelecido na Resolução 357/05.

** ácidos voláteis totais

O teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente as matérias orgânicas e inorgânicas oxidáveis da água, ou seja, é a quantidade de oxigênio consumida por diversos compostos sem a intervenção de microorganismos. É uma indicação indireta do teor do carbono orgânico presente no efluente.

Este fator apresenta níveis de remoção da carga orgânica conforme cada Estado do Brasil, e variam de 50 a 90%. A contribuição da carga orgânica de uma pessoa é de 0,054 kg/dia, onde a carga (kg O₂/dia) é o resultado da concentração de matéria orgânica (mg O₂/l) pela vazão do efluente (m³/dia).

Para os resultados de A.V.T. (ácidos voláteis totais) e condutividade não se encontrou parâmetros de análise na Resolução nº 357/05 do CONAMA.

O pH não atende aos padrões estabelecidos pela Resolução nº 357/05 do CONAMA, de acordo com Classes das Águas diante de seus parâmetros receptores exigidos, sendo assim, é necessário a correção do efluente antes da destinação ao corpo hídrico. Assim como a turbidez que se encontra superior ao permitido.

6. CONCLUSÕES

Após o estudo e execução do presente trabalho algumas considerações podem ser defendidas. Dentre elas, destaca-se que as etapas envolvidas na obtenção da quitosana estão sujeitas a variações que podem ser observadas nas temperaturas das reações (ganho ou perda de calor), na granulometria das amostras (menores ou maiores), na agitação do material (uniformidade na extração/obtenção), nas concentrações das soluções (mais ou menos concentradas), nas lavagens entre as etapas do processo (perda de material e redução do volume das soluções), no tempo reacional (curtos ou longos) e quanto às adaptações das metodologias estudadas.

A obtenção de quitosana foi alcançada. A variação do grau de desacetilação apresentou variação entre 84,3% a 92,23%, atendendo a exigência para classificação em quitosana comercial. Entretanto algumas necessidades de melhorias apareceram ao longo do trabalho, tais como melhor trituração das cascas, controle da temperatura durante as reações, definição das proporções entre o material e o volume das soluções na etapa de pré-tratamento 2 (Rota 2) e no método de filtração/lavagem do material para evitar perdas das amostras e ainda propor a viabilidade econômica do projeto.

Todavia, a eficiência deve-se a influência da temperatura e tempo de secagem das cascas de camarões; efeito granulométrico das amostras; metodologias de extração da quitina (pré-tratamento) através das etapas de desmineralização, desproteinização e depigmentação do exoesqueleto dos crustáceos e desacetilação heterogênea da quitina com obtenção do produto final, a quitosana.

Entretanto, ao se analisar a condição de produção de uma quitosana mais pura, ou seja, com um maior grau de desacetilação, a rota 1 é a mais indicada. Porém a

característica da quitosana obtida na rota 2 está dentro das condições de exigência de mercado e sua produção é mais rápida.

Dessa forma, a escolha da rota a ser empregada em escala industrial, deve ser definida com base nas condições de pureza ou no tempo de produção, de acordo com a necessidade de quem irá produzir bem como sua finalidade.

Ao se analisar a quitosana obtida, a titulação condutimétrica apresentou-se como método eficiente para determinar o grau de desacetilação neste estudo, além de ser considerada uma técnica de baixo custo comparada a outras técnicas de análise.

As metodologias levantadas na literatura, e os resultados por elas apresentados, permitiram adaptações das técnicas de obtenção de quitosana, no presente estudo.

Sendo assim, conclui-se que a recuperação de um resíduo sólido, gerado pelo beneficiamento do camarão proveniente da Indústria do pescado, que não tenha destinação adequada, através de técnicas simples, que podem ser ampliadas em escala industrial, caracteriza o objeto de estudo como alternativa viável de aplicação e que acrescenta valor econômico à atividade.

Conclui-se ainda, que é necessário traçar medidas que possam corrigir e atender as normas ambientais de descarte de efluentes, diante das características apresentadas pelo rejeito gerado pelas metodologias aqui aplicadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparação para descarte final. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia. **Química Nova**. nº. 4. v. 26,. p. 602-611. 2003.

ALECRIM, G. F.; MAGNO, K. S.; MENDONÇA B. R. S.; VALLE, C. M. Gerenciamento dos resíduos gerados nas disciplinas de química geral e química inorgânica dos cursos da área de química do CEEFT- AM. In: II CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA. João Pessoa – PB. 2007.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana**. 2007. 88f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Paraíba- UFPB/CCEN. João Pessoa. 2007.

ASSAD, L.T.; BURSZTYN, M. Aqüicultura sustentável. In: VALENTI, W.C.; POLI, C.R.; PEREIRA, J.A. et al. (Eds.) Aqüicultura no Brasil, bases para um desenvolvimento sustentável. Brasília: CNPq/Ministério da Ciência e Tecnologia, 2000. p.33-72.

ASSENHAIMER, C. E RUBIO J. Purificação de águas contendo íons sulfato usando resíduos do processamento do camarão. In: XIX PRÊMIO JOVEM CIENTISTA – ÁGUA: FONTE DA VIDA. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 10004:2004. Resíduos Sólidos- Classificação, ABNT, Brasil.

ATCHE, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Liberação controlada da eosina impregnada em microesferas de copolímero de quitosana e poli (ácido acrílico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. nº 3. v. 10,p. 116-121, 2000.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. Instituto de Química de São

Carlos, Universidade de São Paulo. **Química Nova**. v.1. nº8. São Carlos, São Paulo. 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente/Conama. Brasília/DF. 2005. **Resolução 357/05**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/pot/conama/res357>. Acessado em 22 de novembro de 2009.

BRASIL. LEI Nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997 dispõe da Política Nacional de Recursos Hídricos. Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília/DF. 1997. **Diário Oficial da União**. Disponível em <http://www.lei.adv.br/9433-97>. Acessado em 1 de novembro de 2009.

CAMPANA, F. S.; SIGNINI, R. Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.11. nº.4. p. 169-173. 2001.

CANELLA, C. N. M. K.; GARCIA, B. R. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparação e do solvente. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. **Química Nova**. v. 24, nº1. p.13-17. 2001.

CARDOSO, M. B. **Contribuição ao estudo da reação de desacetilação de quitina: estudos da desacetilação assistida por ultra-som de alta potência**. 2008. 102f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de química de São Carlos - IQSC. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2008.

CARVALHO, T.V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traço e petróleo**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar-LABOMAR. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006.

CASTAGNOLLI, N. **Piscicultura de água doce**. Jaboticabal. Ed. FUNEP. São Paulo. p.189. 1992.

CASTRO, P. F. **Utilização do milheto *Pennisetum americanum* (L.) Leeke como substituto do milho, em rações para a tilápia do Nilo *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1757)**. 1999. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. São Paulo, 1999.

CAVALCANTI, L.B. Carcinicultura de água doce: tecnologia para produção de camarões. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1998. p.17-20.

COSTA, C. F. M.; AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BERREZA, D. C. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Brasil. 2007. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. ISSN 1809-8797. v.2.3 p. 27-34. 2007.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. Quitosana: a fibra do futuro. Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC, Fortaleza, 1999.

DALLABRIDA, V. F. Otimização do processo de obtenção de quitosana a partir da casca de camarão. Relatório Final da BIC (Bolsa de Iniciação Científica) da Universidade Federal de Rio Grande -FURG. Rio Grande, RS. 2000.

DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Química Nova**. v. 31, nº. 1, p. 160-163. 2007.

FURLAN, L. **Copolímeros grafitizados de quitina e quitosana com monômeros acrílicos: estudos de adsorção de Ca (II) e aplicações na tecnologia do papel**. Florianópolis, 1993. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

GOMES, R. V. **Imobilização de esporos de *Bacillus subtilis* em esferas de quitosana obtida de camarão para uso na biodegradação de hidrocarbonetos**. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Curso de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará. 2007.

HENNIG, E. L. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de íons Fe^{3+}** . 2009. 142f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Mestrado de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande – Escola de Química e Alimentos-PPGQTA. Rio Grande, RS. 2009.

HENRY-SILVA, G.G. **Tratamento de efluentes de carcinicultura por macrófitas aquáticas, interações ecológicas e valor nutritivo da biomassa vegetal para tilápia do Nilo**. 2005. 132f.,. Tese (Doutorado em Aqüicultura) - Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista. Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2005.

HIRANO, A.; NAGAO, N. Effects of chitosan, pectic acid, lysozyme and chitinase on the growth of several phytopathogens. **Agricultural and Biological Chemistry**. v.53, p.3066, 1989.

LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**. v.32, n.3, p. 672-678. 2009.

LAURENTINO, A. C. **Regeneração de óleo mineral isolante usando como adsorvente o compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonado**. 2005. f.92. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2005.

LIMA, I. S.; RIBEIRO; E. S.; AIROLDI; C. **O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP. **Química Nova**. v. 29, nº. 3. p. 501-506. 2006.

MATHUR, N. K., NARANG, K. C. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67. n°11. p. 938. 1990.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCMIDT, C; ALMEIDA, J. ; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. **Artigos**. FURG – Rio Grande – RS. 2003. Disponível em: <<http://www.seer.furg.br/ojs/index.php/vetor/article/view/294/85>>. Acesso em: 04 jan. 2008.

GALERIA Nordeste Rural. Aqüicultura. Negócios do campo. Disponível em: <<http://www.nordesterrural.com.br>>. Acesso: 08 nov. 2009.

OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 2006. 101f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química do Programa de Pós-Graduação em Química. Maringá, Paraná. 2006.

OSTRENSKY, A.; BORGHETTI, J.R.; PEDINI, M. Situação atual da aqüicultura brasileira e mundial. In: VALENTI, W.C; POLI, C.R.; PEREIRA, J.A. et al. (Eds.) *Aqüicultura no Brasil, bases para um desenvolvimento sustentável*. Brasília: CNPQ/Ministério da Ciência e Tecnologia. p.353-382. 2000.

PAGANI, D.G.; CASTRO, A. A. Secagem e composição química da cabeça de camarão (*Litopenaeus vannamei* Boone) à diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, SP. v.6. nº.2. p.123-129. 2004.

PINTO, L. F. M. S. **Síntese e estudo de derivados do quitosano com potencial interesse biológico e ambiental**. 2005. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto Alegre- SC. 2005.

QUEIROZ ; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Departamento de Química Analítica e Físico Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. v. 8. nº2.p. 77-88. 2007

RABELO, L.B. **A pesca de camarão em Conceição da Barra/ES, como um estudo multidisciplinar do colapso de um sistema pesqueiro**. 2006. 54f Monografia (Graduação em Oceanografia) – UFES - Vitória- ES, 2006.

REDDING, T.; TODD, S.; MIDLEN, A. The treatment of aquaculture wastewater. A botanical approach. **Journal of Environmental Management**, v.50. p.283-299. 1997.

ROBERTS, G. A. F. - Chitin Chemistry. **The Macmillan Press**. London. p. 54.1992.

RODRIGUES, C. A. Aproveitamento da casca do camarão: Quitina e polímeros derivados. In: I WORKSHOP BRASILEIRO EM APROVEITAMENTO DE SUB-PRODUTOS DO PESCADO. Universidade do Vale do Itajaí – UNIVALI, 2003. p.3.

ROQUES, P.V.T. **Aplicação de modelos computacionais na análise de outorga para diluição de efluentes em corpos de água – fontes pontuais e difusas.** 2006. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R.; CAMPANA, F.S.; CAVALHEIRO, T.G.E. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. UFSCar e USP. **Ciência e Tecnologia.** v 13, nº 4. 2003.

SEAP – Secretaria Especial de Aqüicultura e Pesca. Disponível em <http://www.presidência.gov.br/estrutura_presidencia/seap/estatistica>. Acesso em 08 nov. 2009.

SOUZA, E. P. **Síntese e habilidade coordenante da quitosana ditiocarbato e análogos com íons metálicos.** 2002. 55f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Departamento de Pós-Graduação em Química. 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, 8ª. ed. v. 2. Tradução de Robson Mendes Matos; revisão técnica Délio Soares Raslan – Rio de Janeiro: LTC. 2006. 766p.

STORI, F. T. **Avaliação dos resíduos da industrialização do pescado em Itajaí e Navegantes (SC), como subsídio à implementação de um sistema gerencial de bolsa de resíduos.** 2000. 145f. Conclusão de curso (Oceanógrafia). Universidade do Vale do Itajaí. UNIVALI. Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar – CTTMAR. 2000.

TONHI E.; PEPLIS A. M. G. Obtenção e Caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química nova.** v.25. nº6. p. 943-948. 2002.

VALENTI, W.C. Aquaculture for sustainable development. In: VALENTI, W.C.; POLI, C.R.; PEREIRA, J.A.; BORGHETTI, J.R. (Eds.) *Aqüicultura no Brasil, bases para um desenvolvimento sustentável*. Brasília: CNPQ/Ministério da Ciência e Tecnologia, 2000. p.17-24.

ZAKARIA, Z.; HALL, G.M.; SHAMA, G. Lactic acid fermentation of scampi waste in a rotating horizontal bioreactor for chitin recover. **Process Biochemistry**. v.33. nº.1. 1998.

ZAPPES, C. A. **Estudo etnobiológico comparativo do conhecimento popular de pescadores em diferentes regiões do litoral brasileiro e implicações para a conservação do Boto-cinza *Sotalia guianensi***. 2007. 147f. Dissertação (Mestrado Comportamento e Biologia animal) Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Juiz de Fora-MG. 2007.

ANEXO A

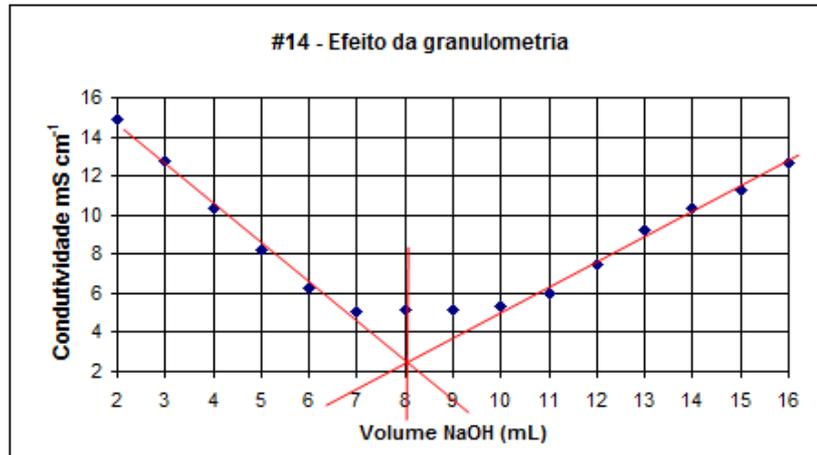


Gráfico 2. Titulação condutimétrica - # Tyler 14 – GD (%) 33,3914

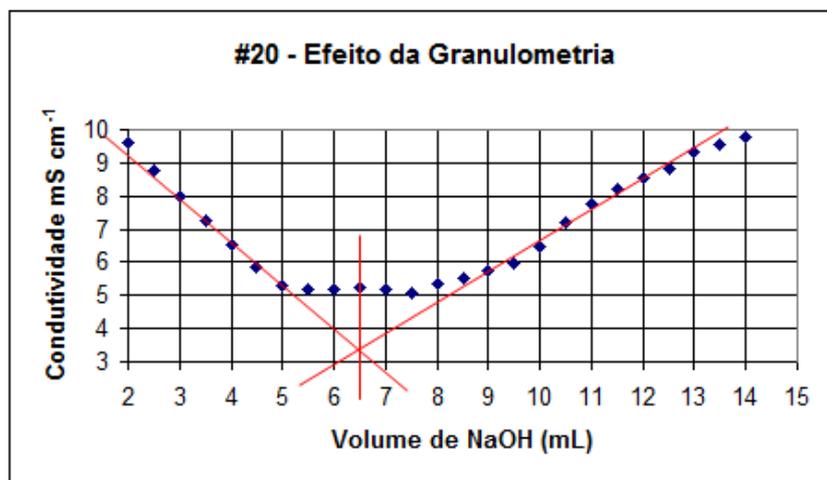


Gráfico 3. Titulação condutimétrica - # Tyler 20 – GD (%) 35,0336

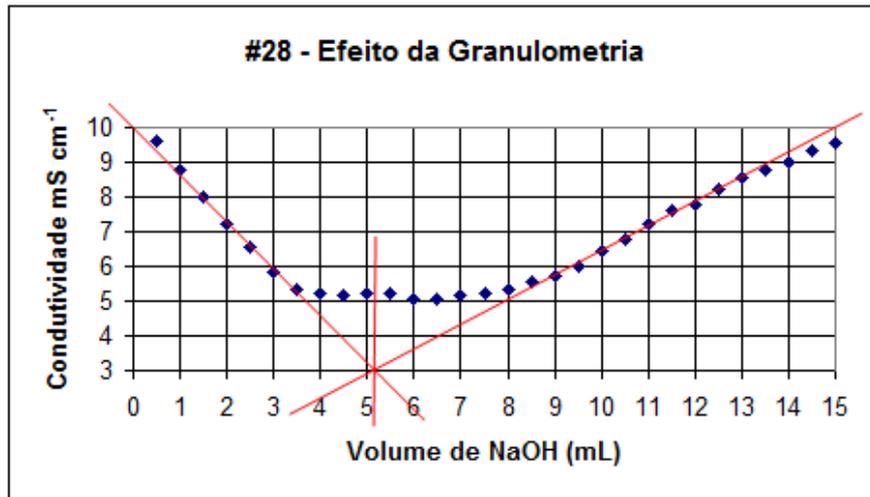


Gráfico 4. Titulação condutimétrica - # Tyler 28 – GD (%) 45,5183

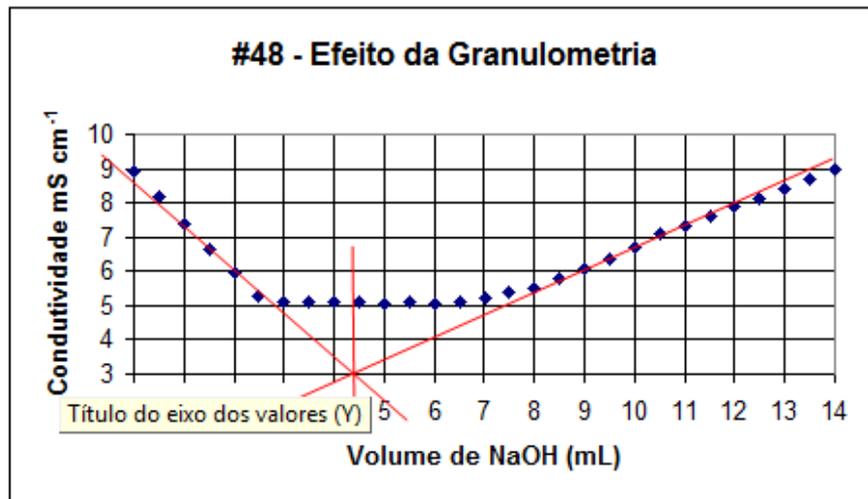


Gráfico 5. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 – GD (%) 56,9296

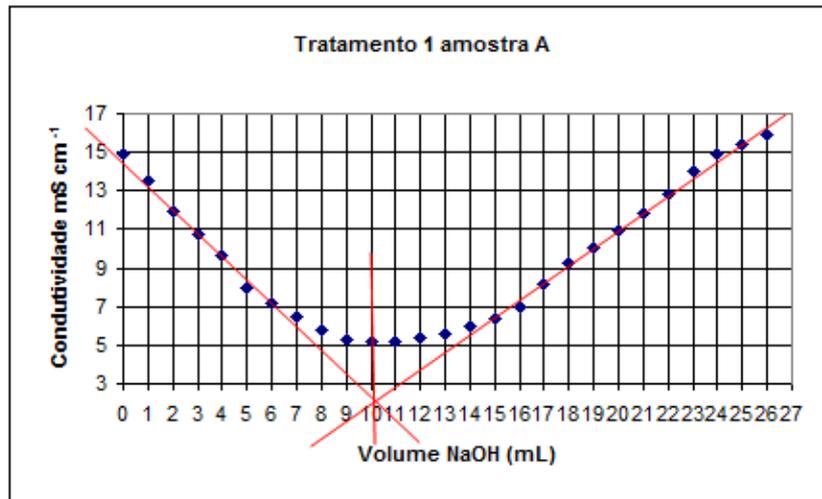


Gráfico 6. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 84,3
Tratamento 1 – Amostra A – sem aditivo

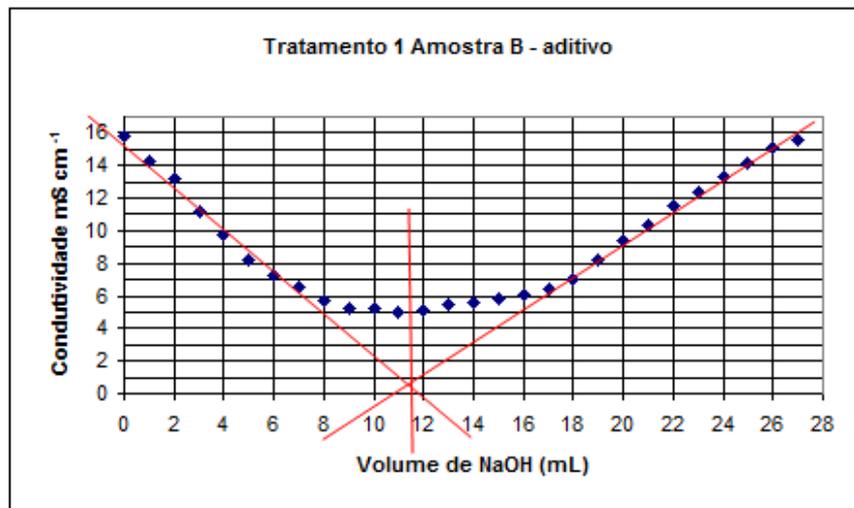


Gráfico 7. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 89,77
Tratamento 1 – Amostra B - sem aditivo

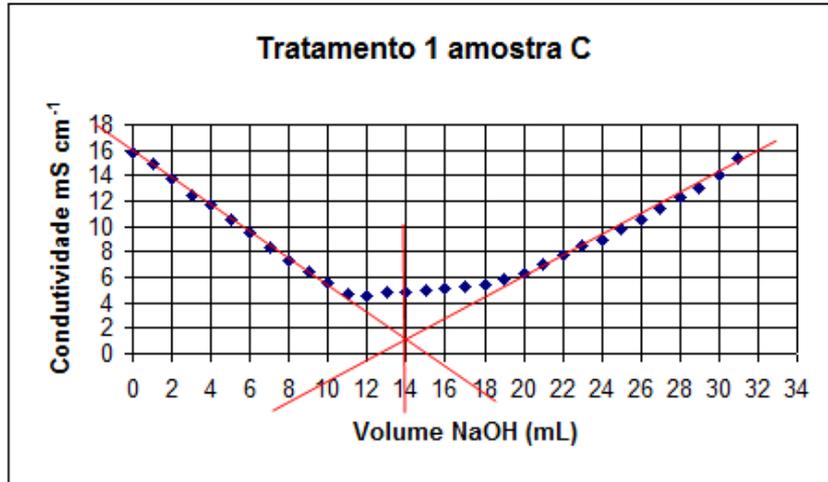


Gráfico 8. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 85,39
Tratamento 1 – Amostra C – sem aditivo

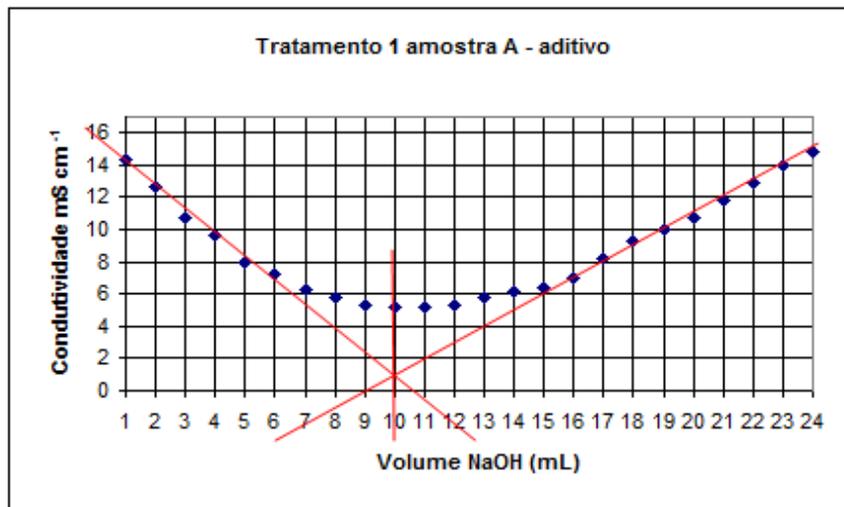


Gráfico 9. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 90,59
Tratamento 1 – Amostra A - com aditivo

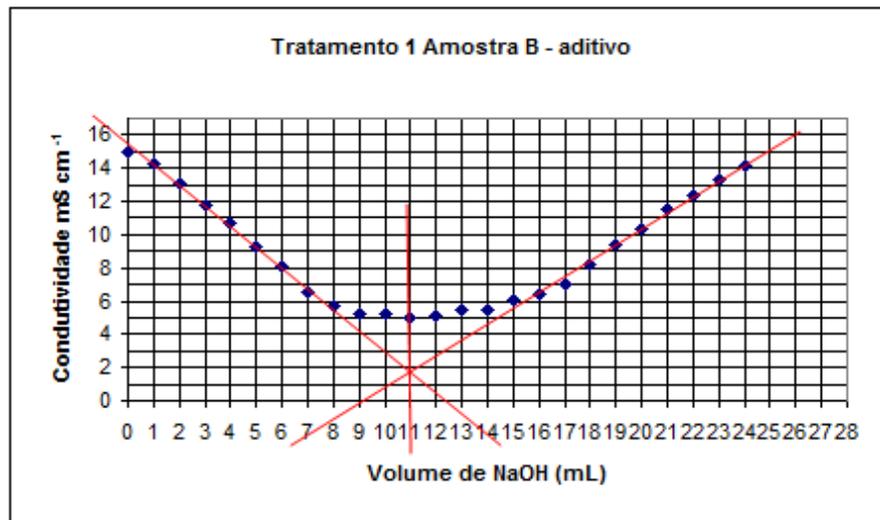


Gráfico 10. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 93,33
Tratamento 1 – Amostra B – com aditivo

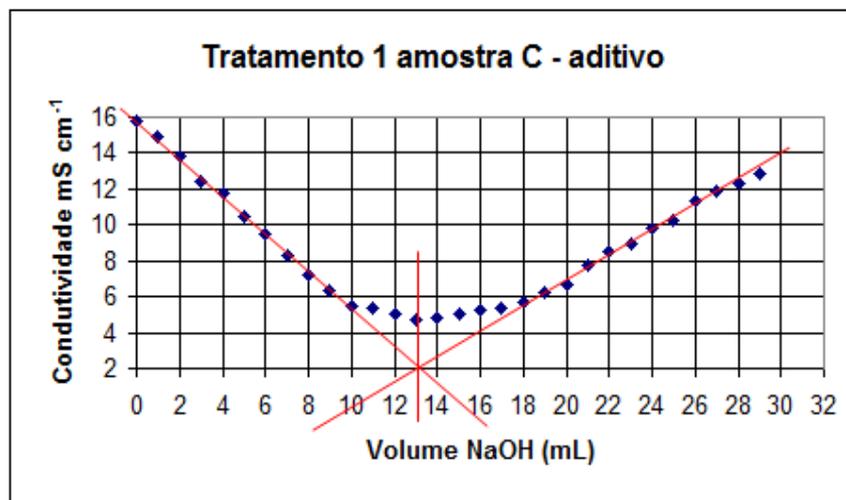


Gráfico 11. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 92,1
Tratamento 1 - Amostra C – com aditivo

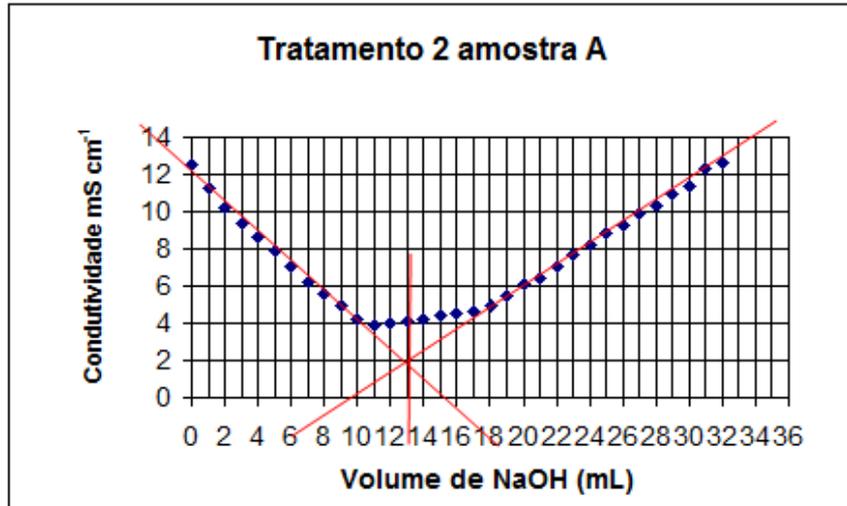


Gráfico 12. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 86,24
Tratamento 2 – Amostra A – sem aditivo

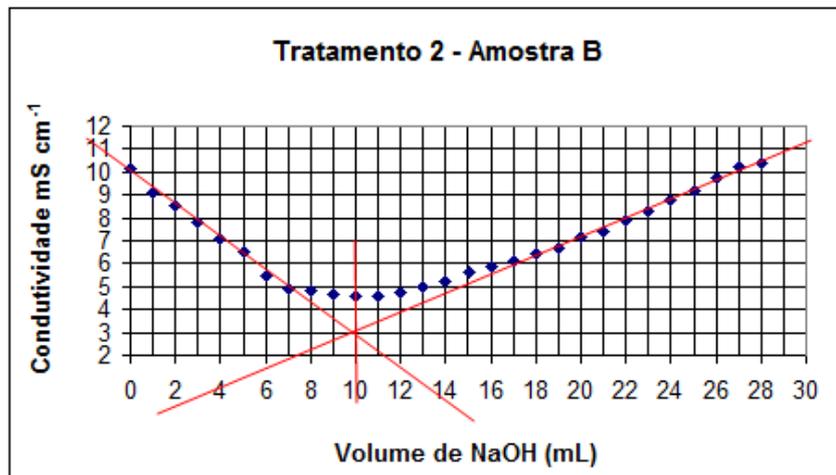


Gráfico 13. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 89,23
Tratamento 2 - Amostra B – sem aditivo

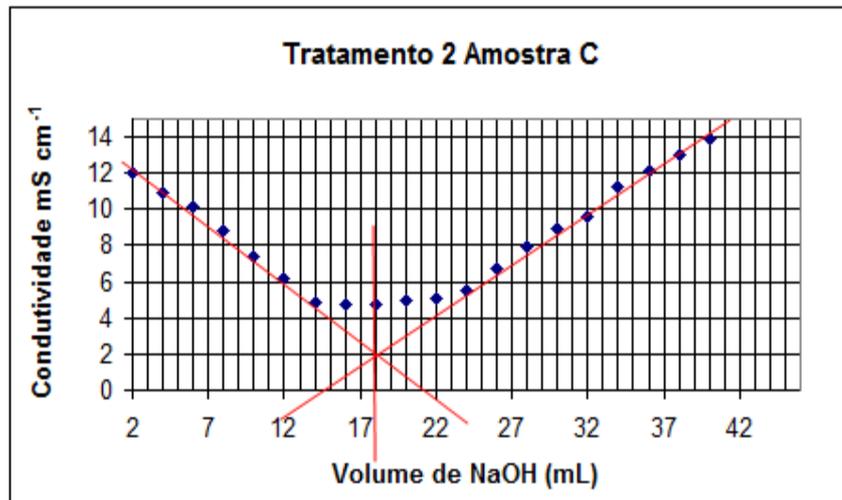


Gráfico 14. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 86,22
Tratamento 2 – sem aditivo

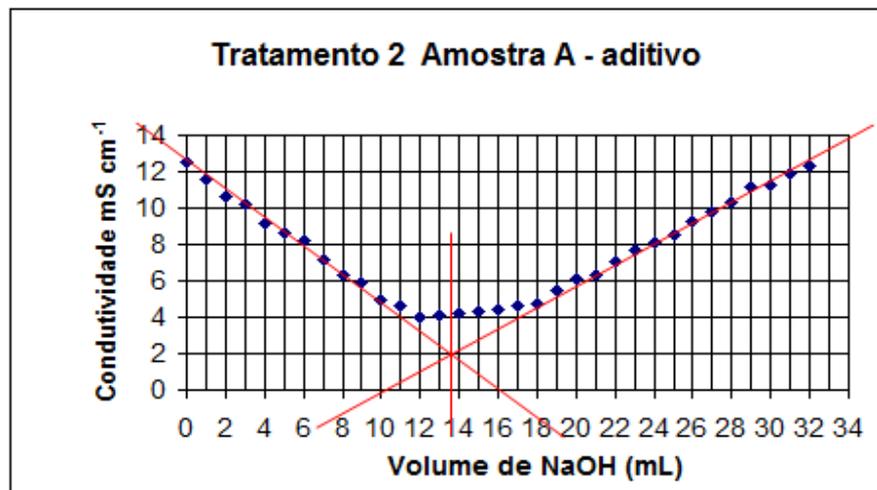


Gráfico 15. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 87,72
Tratamento 2 – com aditivo

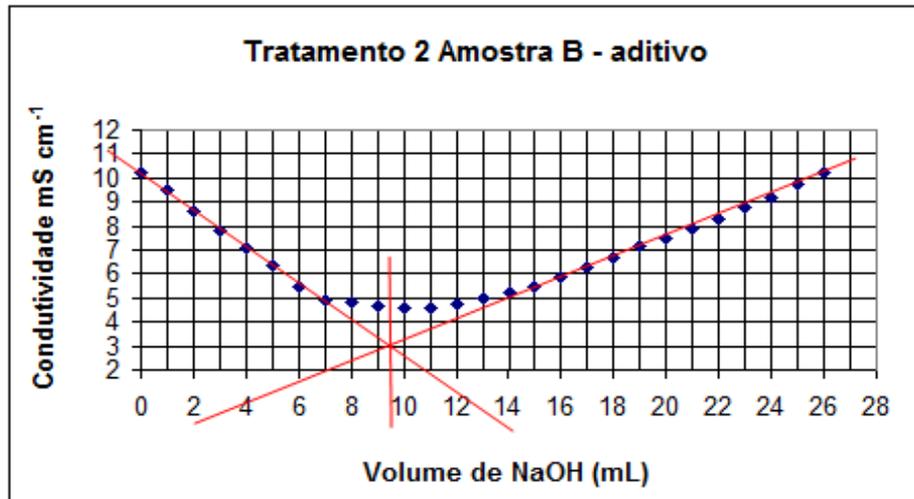


Gráfico 16. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 86,21
Tratamento 2 – Amostra B - com aditivo

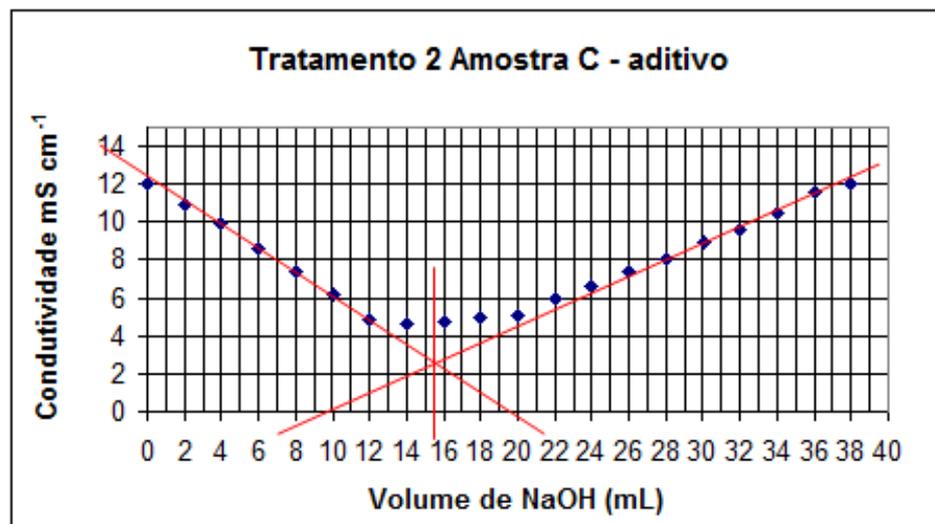


Gráfico 17. Titulação condutimétrica - # Tyler 48 - GD(%) 88,95
Tratamento 2 – Amostra C – com aditivo

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)