

OBTENÇÃO DE QUITINA A PARTIR DE CARAPAÇAS DE SIRI (*Maia squinado*): USO DE UM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA ETAPA DE DESMINERALIZAÇÃO

MOURA, J. M.^{*}
FERREIRA, A.F.C.*
SILVA, F.M.M.*
RIZZI, J.^{**}
PINTO L.A.A.^{**}

RESUMO

A quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, é encontrada nos exoesqueletos de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos, e é através dela que se obtém a quitosana, β -(1-4)-D-glucosamina. A cidade portuária do Rio Grande/RS produz uma grande quantidade de resíduos de pescado, devido à grande concentração de indústrias pesqueiras. Como a biodegradação desses resíduos é muito lenta, o acúmulo dos mesmos torna-se um problema ambiental. O siri apresenta em sua composição 15 a 20% de quitina e um alto teor de cinzas. Este trabalho tem por objetivo a obtenção de quitina a partir de carapaças de siri, através das etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização. Devido ao alto teor de cinzas na carapaça de siri, foi feito um planejamento experimental do tipo fatorial completo, a fim de determinar a melhor condição para a etapa de desmineralização. Os fatores de estudo foram o tempo, a concentração e a relação solução ácido/carapaça. A melhor condição de desmineralização foi no tempo de 14h, na concentração de 7% v/v, e na relação de 4:1 de solução ácido/carapaça. A quitina obtida apresentou um grau de pureza de aproximadamente 99% (umidade 4% b.u.) e um rendimento de aproximadamente 17% em relação à matéria-prima.

PALAVRAS-CHAVE: Quitina, desmineralização, siri.

ABSTRACT

Obtainment of chitin from crab shells: use of an experimental design in the stage of desmineralization

Chitin β -(1-4)-N-acetyl-D-glucosamine, is in crustaceans' exoeskeletons, in the cellular wall of fungi and other biological materials, and through it that the chitosan is gotten β -(1-4)-D-glucosamine. The port city of Rio Grande/RS produces a great amount of fish wastes, because of the great concentration of fish-related industries. As the biodegradation of these residues is very slow, the accumulation of these becomes an ambiental

* Graduandas em Engenharia de Alimentos – FURG

** Departamento de Química – FURG

problem. Crab presents in its composition 15-20% of chitin and a high amount of ashes. This study has for objective the attainment of chitin from crab shells, through the stages of desmineralization, desproteinization and desodorization. A factorial complete type experimental design was used to determine the best condition for the stage of desmineralization. The study factors had been time, concentration and relation solution acid/shell. The best condition of desmineralization was in the time of 14h, the concentration of 7% p/v, and in the relation of 4:1 acid/shell. The gotten chitin presented approximately a degree of pureness of 99% (moisture content 4% w.b.) and yield of approximately 17% in relation to the raw material.

KEY WORDS: Chitin, desmineralization, crab.

1 – INTRODUÇÃO

A cidade portuária do Rio Grande/RS, devido à grande concentração de indústrias pesqueiras, gera uma grande quantidade de resíduos de pescado. No processamento de crustáceos a biodegradação de seus resíduos é muito lenta devido à quantidade de quitina presente nos mesmos, e tem se tornado uma das principais preocupações em relação ao meio ambiente [5].

A quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina é o segundo biopolímero mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose, possuindo uma estrutura semelhante a essa fibra vegetal. A diferença estrutural entre as duas fibras se deve ao grupo hidroxila localizado na posição dois, que na quitina está substituído por grupos acetamino [5], o que pode ser visto através das Figuras 1 e 2.

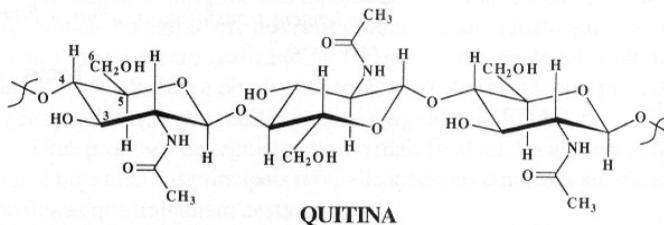


FIGURA 1 – Estrutura da quitina [5].

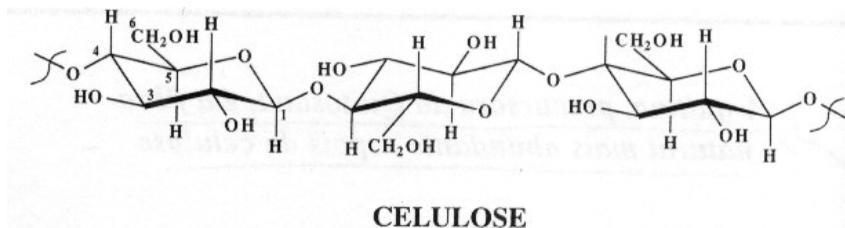


FIGURA 2 – Estrutura da celulose [5].

A quitina está presente na pele e carapaça de artrópodes, juntamente com proteínas, lipídeos e carbonato de cálcio. Embora as fontes de extração de quitina tenham um período de vida muito curto, esses organismos possuem uma enorme capacidade de regeneração.

Um dos principais compostos que constituem os resíduos de siri é a quitina, a qual pode ser utilizada como agente floculante no tratamento de efluentes [14], como adsorvente na clarificação de óleos [13], e principalmente na produção de quitosana [11], possuindo ainda a característica notável de ser uma substância bioquímica que conduz cargas elétricas positivas [2].

Através da desacetilação da quitina obtém-se a quitosana, β -(1-4)-D-glucosamina, que têm provido numerosas aplicações em diferentes áreas, devido aos seus grupos funcionais reativos [5].

A quitina e seu produto, a quitosana, têm grande valor no mercado, o que torna viável sua obtenção pelo reaproveitamento dos resíduos de siri e de outros crustáceos [5]. As etapas de produção de quitina são a desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem [9]. O siri apresenta em sua composição um alto teor de cinzas e 15 a 20% de quitina, que pode ser extraída e transformada em quitosana [10,11].

Este trabalho tem por objetivo fomentar a obtenção de quitina a partir de carapaças de siri e o estudo da etapa de desmineralização para redução do teor de cinzas da matéria-prima. Para otimizar tal etapa foi utilizada a metodologia de planejamento experimental do tipo fatorial completo.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada foram carapaças de siri previamente selecionadas dos demais resíduos, que foram obtidos nas indústrias

pesqueiras da cidade do Rio Grande/RS. Após o processo de separação, foram armazenadas em freezer do Laboratório de Operações Unitárias/FURG, a uma temperatura de aproximadamente -17°C .

2.2 – Processo de Obtenção de Quitina

O processo utilizado para a obtenção de quitina a partir de carapaças de siri foi semelhante ao processo utilizado por Soares¹¹, para resíduos de camarão, conforme representado na Figura 3.

Para a realização dos experimentos, as carapaças de siri foram descongeladas à temperatura ambiente durante 2h e moídas com aproximadamente 4mm de diâmetro [9], em um moinho de facas *Wiley Mill* – motor 1,1 kw.

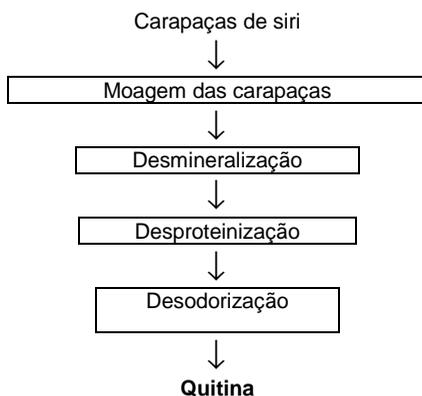


FIGURA 3 – Fluxograma de produção de quitina.

Os experimentos foram feitos em escala de bancada, utilizando-se 50g de amostra que foram colocadas em recipientes de vidro devidamente fechados.

Na etapa de desmineralização, que tem por objetivo reduzir o teor de cinzas (sais de cálcio), utilizou-se solução de HCl em concentrações e tempos operacionais definidos pelo planejamento experimental fatorial adotado. Isso porque, segundo Moura⁶, utilizando as condições de Soares¹¹, foi encontrado um teor de cinzas muito alto nas amostras após esta etapa. A seguir foram realizadas lavagens com água para retirada do reagente.

A etapa de desproteínização tem a função de reduzir o teor

de nitrogênio protéico e foi feita com solução de NaOH 5%, durante 2h, em um agitador de *Wagner* a uma rotação de 60rpm. O reagente também foi retirado através de lavagens com água, e assim se obteve a quitina úmida.

Na etapa de desodorização o reagente utilizado foi o NaClO 0,36% p/v, e teve por objetivo reduzir o pigmento e o odor da quitina, provenientes da matéria-prima. Esta etapa durou 3h, também sob agitação constante de 60rpm, na qual foram realizadas lavagens com água para retirada do excesso de reagente.

2.3 – Metodologia analítica

As análises de composição centesimal (umidade, cinzas, N-proteína e N-quitina), foram realizadas segundo os métodos da A.O.A.C.¹. Os fatores de conversão utilizados para N-proteína e N-quitina, foram respectivamente 6,25 e 14,5.

2.4 – Estudo da etapa de desmineralização

As variáveis utilizadas e seus respectivos níveis no planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^3 com três fatores e dois níveis de variação estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 – Variáveis e seus valores utilizados na matriz de planejamento experimental.

Variáveis	nível (-1)	nível (+1)
Tempo (h)	12	14
Concentração HCl (%)	5	7
Relação ácido/carapaça (mL/kg)	2:1	4:1

Os valores utilizados na Tabela 1 para os níveis dos fatores da matriz de planejamento foram definidos em estudos prévios e também com base na literatura [4, 8, 9].

A matriz de planejamento experimental fatorial completo utilizada na forma codificada é apresentada na Tabela 3, contida na seção apresentada a seguir, juntamente com os valores das respostas percentual do teor de cinzas e o percentual de redução de cinzas em relação à matéria-prima de cada experimento.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização da Matéria-Prima

Os resultados das análises de composição centesimal da casca *in-natura* estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – Caracterização da carapaça de siri *in-natura*.

Umidade (b.u. %)	Cinzas (%)	N-proteína (%)	N-quitina (%)
40,2 ± 0,5	40,5 ± 0,5	2,2 ± 0,2	17,1 ± 0,5

3.2 – Estudo da etapa de desmineralização

A Tabela 3 apresenta a matriz de Planejamento Experimental tipo fatorial completo na forma codificada e as respostas obtidas para teor e percentual de redução de cinzas, em cada um dos experimentos.

TABELA 3 – Matriz de Planejamento Experimental na forma codificada e os resultados dos valores obtidos para teor de cinzas e percentual de redução de cinzas.

Experimento	Tempo (X ₁) [*]	Concentração HCl (X ₂) [*]	Relação ácido/ carapaça (X ₃) [*]	Teor de cinzas (%)	Percentual de redução de cinzas (%)
1	-1	-1	-1	22,5 ± 0,1	44,8 ± 0,1
2	+1	-1	-1	21,9 ± 0,0	46,3 ± 0,0
3	-1	+1	-1	17,2 ± 0,3	57,8 ± 0,3
4	+1	+1	-1	16,7 ± 0,2	59,1 ± 0,2
5	-1	-1	+1	12,5 ± 0,3	69,4 ± 0,3
6	+1	-1	+1	10,7 ± 0,3	73,8 ± 0,3
7	-1	+1	+1	0,9 ± 0,1	97,8 ± 0,1
8	+1	+1	+1	0,9 ± 0,1	97,8 ± 0,1

*onde: X₁=Tempo, X₂=Concentração do ácido X₃=Relação ácido/carapaça, na forma codificada.

Para a análise estatística da resposta percentual de redução do teor de cinzas em relação à matéria-prima, foi realizada uma análise de variância (Quadro de ANOVA), com o auxílio de um software estatístico, tendo como fatores de estudo o tempo, concentração do ácido e relação ácido/carapaça na forma codificada.

TABELA 4 – Quadro de ANOVA para a resposta percentual de redução do teor de cinzas.

Fatores	Σ quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste - F	Significância
X ₁ : Tempo	13,32	1	13,32	18,54	0,0026
X ₂ : Concentração HCl	1564,20	1	1564,20	2176,28	<0,0001
X ₃ : Relação	4342,81	1	4342,81	6042,17	<0,0001
X ₁ X ₂	4,84	1	4,84	6,73	0,0319
X ₁ X ₃	0,90	1	0,90	1,26	0,2950
X ₂ X ₃	183,60	1	183,60	255,45	<0,0001
Erro	5,75	8	0,72		

A Tabela 4 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95% (valores da significância menores ou iguais a 0,05), todos os efeitos principais e as interações X₂X₃ (concentração e relação) e (X₁X₂) concentração e tempo foram significativas. Isto pode ser comprovado pelo gráfico de pareto (Figura 4), que apresenta os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o nível de 95% de significância.

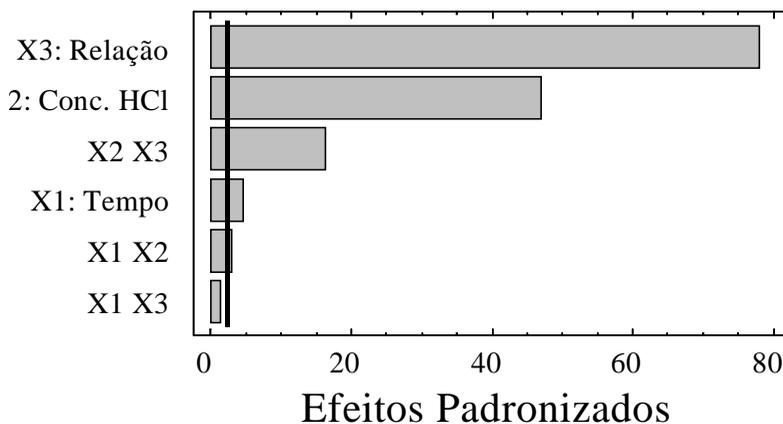


FIGURA 4 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para resposta percentual de redução do teor de cinzas em relação à matéria-prima.

A Figura 5 apresenta o gráfico de efeitos principais para a resposta percentual de redução do teor de cinzas.

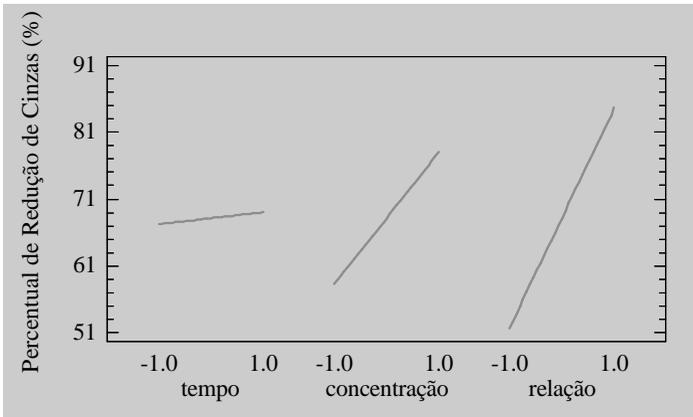


FIGURA 5 – Gráfico dos efeitos principais para resposta percentual de redução de cinzas na carapaça de sirí.

A Equação 1 representa o modelo teórico estatístico na forma codificada, obtido com a análise de regressão para a resposta percentual de redução do teor de cinzas em relação à matéria-prima (Y), considerando os efeitos principais e as interações de primeira ordem, com uma alta correlação (99,9%).

$$Y = 6815 + 0,91.X_1 + 9,89.X_2 + 1647.X_3 - 0,55.X_1.X_2 + 3,39.X_2.X_3 \quad (1)$$

O cubo de respostas, Figura 7, permite avaliar a melhor região de trabalho para a resposta percentual de redução do teor de cinzas em relação à matéria-prima. Os fatores de estudo estão representados pelas arestas, tendo nos vértices os valores teóricos do percentual de redução de cinzas, determinado pelo modelo teórico a partir da Equação 1.

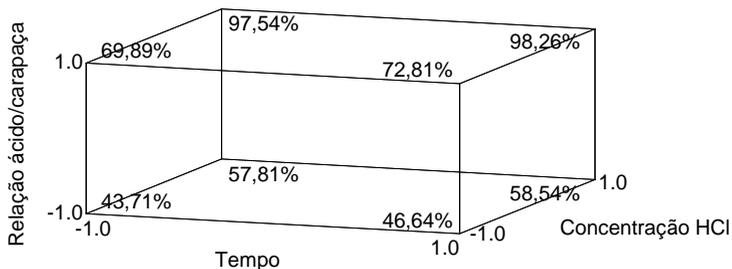


FIGURA 7 – Cubo de resposta para percentual de redução de cinzas.

Pode-se observar, através da Figura 7, que o maior percentual de redução de cinzas na carapaça de siri foi obtido quando se utilizou a maior concentração de HCl, a maior relação ácido/carapaça e o maior tempo de reação.

3.3 – Processo de obtenção da quitina através de carapaças de siri

A Tabela 5 apresenta o rendimento em massa úmida de amostra em relação à massa de matéria-prima.

TABELA 5 – Rendimento da amostra por etapas do processo em relação à massa de matéria-prima.

Etapa	Rendimento (%)
Desmineralização	90,6 ± 0,5 %
Desproteínização	86,4 ± 0,5 %
Desodorização	82,6 ± 0,5 %

Analisando a Tabela 5, pode-se concluir que o rendimento diminui em cada etapa do processo, devido à redução da massa, característica de cada etapa.

A Tabela 6 apresenta a análise de composição centesimal para cada etapa do processo.

TABELA 6 – Análise da composição centesimal por etapas do processo de obtenção de quitina.

Etapas	Umidade (b.u. %)	Teor de cinzas (%)	N-corrigido* (%)	
			proteína	quitina
Desmineralização	88,6 ± 0,4	0,06 ± 0,01	1,0 ± 0,1	10,3 ± 0,5
Desproteínização	88,6 ± 0,2	0,06 ± 0,01	0,3 ± 0,1	10,9 ± 0,3
Desodorização	89,8 ± 0,6	0,06 ± 0,01	0,3 ± 0,0	10,1 ± 0,9

* Fatores de conversão utilizados para proteína: 6,25; quitina: 14,5.

A partir da análise da Tabela 6, pode-se observar que durante as etapas do processo a umidade da mostra apresentou um grande aumento em relação à matéria-prima (40% b.u.). Isso se deve à adição de soluções aquosas e lavagens ao longo do processo. Os resultados do teor de cinzas e N-proteína mostram a eficiência das etapas de desmineralização e desproteínização, respectivamente.

Também se observa na Tabela 6 que não ocorreu praticamente remoção no teor de quitina úmida em cada operação. Porém tais valores apresentaram-se menores que os da matéria-prima (Tabela 2). Devido

às amostras, durante as etapas do processo apresentaram uma elevada umidade.

O produto final foi seco em um secador de bandejas a uma temperatura de 80°C durante 4 horas. A quitina obtida apresentou traços de proteína e cinzas com uma pureza em quitina de aproximadamente 99% (base seca), conforme apresentado na Tabela 7.

TABELA 7 – Análise da quitina seca.

Umidade (b.s.%)	Cinzas (%).	N-proteína (%)	N-quitina (%)
3,7 ± 0,1	- traços -	- traços -	95,9 ± 0,5

4 – CONCLUSÃO

O planejamento experimental utilizado para determinar o processo mais adequado para a etapa de desmineralização foi pertinente, pois o percentual de redução de cinzas obtido foi em torno de 98%.

A metodologia experimental para a obtenção de quitina a partir de carapaças de siri apresentou bom resultado para o objetivo de cada etapa em relação à matéria-prima. Foi obtida quitina com alto grau de pureza e com um rendimento final alcançado de aproximadamente 17%, estando dentro da faixa citada na literatura de 15 a 20% [6,7].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists; 1995
- [2] Baggio, O. C.; Sandler, E. & Laranjeiras, M. C. M., “Extração e Preparação de Quitina e Quitosana”. Revista de Química Industrial. Departamento de Química – UFSC. Florianópolis, SC. 1989.
- [3] Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. Statistics for experiments: An introduction to design, data analysis and model building. New York, John Wiley & Sons, 1978, 653p.
- [4] Canella, K. M. N. C.; Garcia, R. B.; Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente, Química Nova, Vol. 24, No. 1, 13-17, (2001).
- [5] Craveiro, A. A.; Craveiro, A. C.; Queiroz, D. C., Quitosana: a Fibra do Futuro, Parque de Desenvolvimento Tecnológico-PADETEC, Fortaleza-CE, 1999, pág. 124
- [6] Moura, C. M.; Rosa, A. P. C.; Moraes, M. A.; Rosa, G. S.; Rizzi, J.; Pinto, L. A. A.; Obtenção de Quitina a partir de Resíduos de Siri em Escala de Bancada, Universidade Federal de Pelotas – XII Congresso de Iniciação Científica, Pelotas: UFPel, 2003.
- [7] Naczk, M.; Williams, J.; Brennan, K.; Liyanapathirana, C.; Shahidi, F.; Compositional characteristics of green crab (*Carcinus maenas*). p. 6, (2004).
- [8] Ramos, V. M.; Rodríguez, N. M.; Díaz, M. F.; Rodríguez, M. S.; Heras, A.; Agulló, E.; N-methylene phosphonic chitosan. Effect of preparation methods on its properties. Carbohydrate Polymers, v. 52, p. 39-46, August (2002).

- [9] Rhazi, M.; Desbrie'res. J.; Tolaimate, A.; Alagui, A.; Vottero, P.; Investigation of different natural sources of chitin: influence of the source and deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan, Society of Chemical Industry (2000).
- [10] Shahidi, F.; Sarachchi, J. K, V; You, J. J.; Food applications of chitin and chitosan. Trends in Food Science & Technology, v.10, p. 37, 1999.
- [11] Soares N. M.; Moura C.; Vasconcelos S.; Rizzi J.; Pinto L. A. A.; Obtenção e Purificação de Quitosana a partir de Resíduos de Camarão em Escala Piloto, Revista Univap (educação), São José dos Campos, v. 10, n. 18, jun. 2003, p. 88-92.
- [12] Tolaimate, A.; Desbrieres, J.; Rhazi, M.; Alagui, A.; Vincendon, M.; Vottero, P.; On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin, Polymer, v. 41, 2463-2469, May 1999.
- [13] Weska, R. F.; Crexi V. T.; Simão, T. L.; Perazzo, A. M.; Pinto, L. A. A.; Utilização da quitina como agente adsorvente no branqueamento do óleo de arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19. *Anais...* Recife, 2004.
- [14] Weska, R. F.; Simão, T. L.; Perazzo, A. M.; Pinto, L. A. A.; Uso de quitina e sulfato de alumínio como agente floculante no tratamento dos efluentes do processo de obtenção de quitina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 31. *Anais...* Uberlândia, 2004.

