QUITINA E QUITOSANA PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO E SIRI: AVALIAÇÃO DO PROCESSO EM ESCALA PILOTO

CATARINA MOURA[1]; PATRÍCIA MUSZINSKI[1]; CRISTIANO SCHMIDT[1]; JANAÍNA ALMEIDA[1]; LUIZ PINTO[2]
[1]Graduandos em Engenharia de Alimentos
[2] Professor Departamento de Química – FURG
[1, 2]Laboratório de Operações Unitárias – DQ – FURG
Rua Eng. Alfredo Huch, 475 – CEP 96201-900 Rio Grande/RS
cmalimentos1@yahoo.com.br, patriciamzk@hotmail.com, eng_ea@hotmail.com, janaina_morales@ig.com.br, dqmpinto@.furg.br

RESUMO

O biopolímero β-(1-4)-N-acetil-D-glucosamina é o mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. Sua denominação usual é quitina, que deriva da palavra grega *chiton*, significando um revestimento protetor para invertebrados. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos. Devido a sua versatilidade, pode ser utilizada como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos e principalmente para produção de quitosana. As principais fontes comerciais da quitina são os resíduos de camarão, siri e lagosta. O camarão apresenta na sua composição cerca de 5 a 7% de quitina, e o siri, de 15 a 20%. A partir da desacetilação alcalina da quitina obtém-se a quitosana, um copolímero biodegradável constituído de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amino livre. A quitosana pode ser utilizada em um grande número de aplicações industriais, dentre as quais destacam-se: biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericida, emulsificante e quelante. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de quitina e produção de quitosana a partir de resíduos de camarão e siri de indústrias pesqueiras locais, visando a um melhor aproveitamento destas matérias-primas, avaliando-se o processo em escala piloto.

PALAVRAS-CHAVE: Quitina, quitosana, resíduos da indústria pesqueira.

ABSTRACT

OBTAINMENT OF CHITIN AND PRODUCTION OF CHITOSAN FROM RESIDUES OF SHRIMP AND CRAB

Biopolimer β-(1-4)-N-acetil-D-glucosamine is the most abundant found in the nature, after the cellulose. Usually is named chitin, derived from the Greek word *chiton*, meaning a protective covering of invertebrates. Chitin is found in the exoskeletons of crustaceans and in the cellular wall of fungi and other biological materials. Due to its versatility it can be used as flocculent agent in the treatment of effluent, as adsorbent in the clarification of oils, and mainly for production of chitosan. The main commercial sources of chitin are the residues of shrimp, crab and lobster. Shrimp has about 5-7% of chitin in its composition, and crab has about 15-20%. The alkaline deacetilation of chitin produces chitosan, a biodegradable copolymer composed of units of D-glucosamine containing a free amino group. Chitosan can be used in several industrial applications due to these characteristics: antibactericidal, emulsificant, and chelant properties, biocompatibility, and biodegradability. The objective of this work was to obtain chitin and to produce chitosan from residues of shrimp and crab of the local fishing industry, aiming at a better exploitation of these raw materials and evaluation of the process in pilot scale.

KEY WORDS: Chitin, chitosan, residues of fishing industry.

1 – INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande potencial pesqueiro, em um litoral vasto e várias bacias hidrográficas, além de uma diversidade de fauna aquática. A produção de pescado no Brasil em termos de capturas desembarcadas pela pesca extrativa, aqüicultura marinha e continental, tem atingido níveis próximos a um milhão de toneladas anuais [17].

Uma preocupação da indústria pesqueira atualmente diz respeito ao destino adequado para seus resíduos, de modo que as agressões ao meio ambiente sejam cada vez mais reduzidas. Na medida em que a geração de resíduos de camarão e siri é bastante significativa e que tais resíduos são constituídos por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, tem havido grande interesse em seu reaproveitamento, buscando alternativas à sua disposição final, com vistas ao desenvolvimento de produtos de valor agregado [4].

O camarão possui de 5 a 7% de quitina, e o siri, de 15 a 20% [18, 22]. Seus resíduos são normalmente utilizados para a produção de farinha de pescado, porém esse uso reduz a qualidade nutricional do produto. Uma forma de agregar valor aos resíduos do camarão e do siri é a produção de quitosana, utilizada na medicina e nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química.

O biopolímero β-(1-4)-N-acetil-D-glucosamina é o mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. Sua denominação usual é quitina, termo que deriva da palavra grega *chiton*, significando um revestimento protetor para invertebrados [7].

A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos. Esse biopolímero, devido a sua versatilidade, pode ser utilizado como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos, e principalmente na produção de quitosana. Assim, a quitosana, que possui valor comercial maior e propriedades mais interessantes para âmbito industrial e fins de pesquisa, torna-se uma alternativa de utilização para a quitina.

A quitina é insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis, e apresenta uma forma de sólido cristalino ou amorfo. Apresenta também três diferentes formas polimórficas, descritas como α-quitina, β-quitina e γ-quitina, dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água.

A fibra natural quitina, precursora da quitosana, é a mais abundante depois da celulose, e sua estrutura é semelhante a essa fibra vegetal. A diferença estrutural entre as duas fibras se deve ao grupo hidroxila localizado na posição 2, que na quitina está substituído por grupos acetoamino [4].

A quitosana é uma poliamina linear que possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas, aos quais são atribuídas as propriedades de maior interesse. Tais grupamentos podem adquirir uma carga positiva em presença de soluções ácidas. Daí sua capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitosana em relação à quitina [7].

A quitosana é obtida pela desacetilação alcalina da quitina (*N* – acetilglucosamina). As condições dessa reação conferem à quitosana suas características principais, como o peso molecular médio do biopolímero e o grau de desacetilação. Conforme essas características se determinam os ramos de utilização da quitosana obtida [7].

O que distingue a quitosana da quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 pelo grupo amino.

A purificação da quitosana é feita utilizando-se sua capacidade policatiônica; quando purificada, encontra-se na forma de gel, que é seco até atingir a umidade comercial.

Desde que se tomou conhecimento da importância e do volume de informações, bem como dos benefícios e aplicações da quitosana, o estudo de suas características e o aperfeiçoamento do processo de produção vêm se tornando cada vez mais facilitados [4]. As aplicações da quitosana variam desde o tratamento de esgotos industriais até a confecção de fios de sutura, ou curativos com propriedades bactericidas, fungicidas e cicatrizantes.

Muitas são as aplicações da quitina e da quitosana, devido a sua versatilidade. A variedade de aplicações é ainda maior quando são incluídos os vários derivativos de quitosana obtidos por meio de reações químicas em que são inseridos diferentes grupos funcionais às suas moléculas, conferindo diferentes propriedades e aplicações [8,16].

Devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofilicidade, além do fato de que provêm de um recurso natural renovável e abundante, quitina e quitosana têm sido largamente utilizadas em estudos com vistas ao tratamento de efluentes, sendo empregadas como agentes quelantes de metais, como floculantes, como adsorventes de corantes, adsorventes de ânions metálicos, e outras aplicações [6, 9, 10, 11, 12, 13, 23].

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de quitina e produção de quitosana a partir de resíduos de camarão e siri de indústrias pesqueiras locais, visando ao melhor aproveitamento dessas matérias-primas, avaliando-se o processo em escala piloto.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Matéria-prima

A matéria-prima utilizada, resíduos de camarão e de siri, para obtenção de quitina e produção de quitosana, foi obtida nas indústrias locais de processamento de pescado.

2.2 – Processo de obtenção de quitina

O processo de obtenção de quitina segue as etapas de: pré-tratamento, desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem [5, 21, 26, 28], como apresentado na Figura 1. Essas etapas foram otimizadas em estudos anteriores realizados no Laboratório de Operações Unitárias/DQ/Furg.

Foi utilizada para os ensaios realizados em escala piloto uma capacidade de 7kg de matéria-prima.

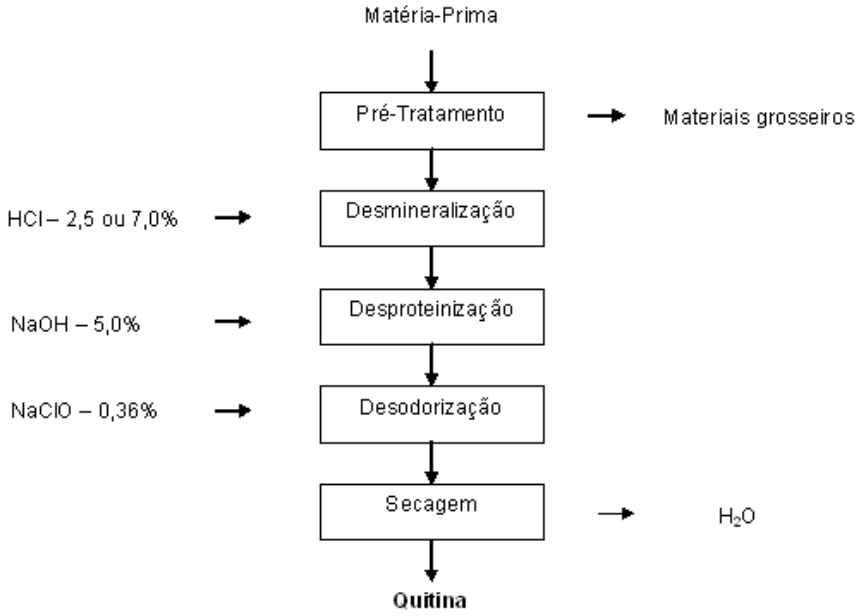

FIGURA 1 – Processo de obtenção de quitina

O pré-tratamento com água corrente, uma das operações preliminares à obtenção de quitina, tem como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar o resíduo. No caso dos resíduos de siri, esse pré-tratamento inclui ainda moagem, a fim de obter menor granulometria.

A etapa de desmineralização tem por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima. É realizada com ácido clorídrico 2,5%v/v, no caso dos resíduos de camarão, e 7,0%v/v nos resíduos de siri, e agitação. Após, seguem-se lavagens até pH.

A etapa de desproteinização tem a função de reduzir o teor de nitrogênio protéico e consiste em adicionar solução de hidróxido de sódio 5%p/v à matéria-prima desmineralizada que se encontra no tanque agitado. Em seguida é feita a lavagem deste material até pH neutro.

Na etapa de desodorização, a matéria-prima desproteinizada é colocada em um tanque de agitação, ao qual é adicionada solução de hipoclorito de sódio 0,36%v/v. O objetivo dessa operação é acentuar a redução de odor proveniente do material e a retirada de pigmentos. Faz-se então a lavagem com água para retirar o hipoclorito de sódio restante, até pH neutro.

Após a desodorização é necessária a secagem do produto obtido (quitina úmida). Essa secagem é realizada à temperatura de 80ºC por quatro horas, para que a entrada no reator de desacetilação não altere a concentração de solução de NaOH (45°Bé).

2.3 – Processo de produção de quitosana

O processo de produção de quitosana está apresentado na Figura 2.

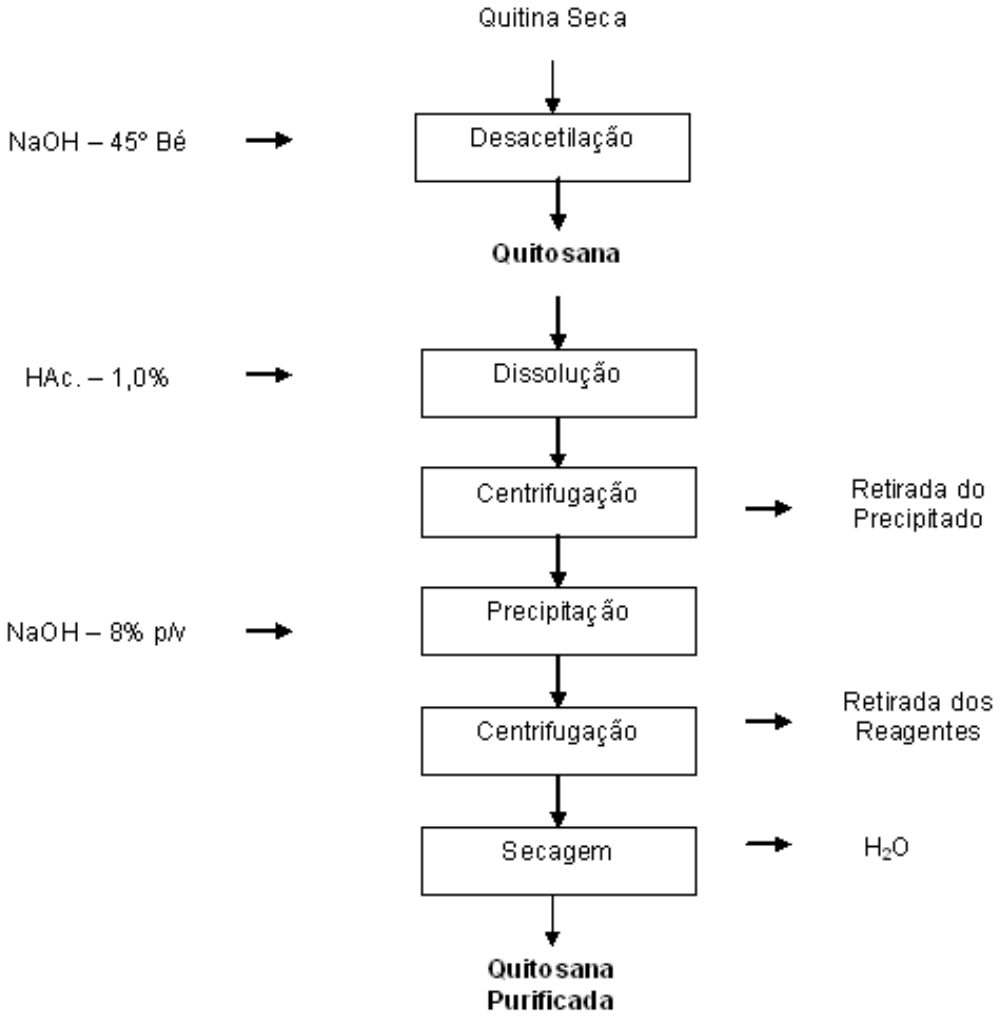

FIGURA 2 – Processo de produção de quitosana

O processo de produção de quitosana é realizado a partir da desacetilação da quitina, em que a quitina reage com solução de NaOH 45°Bé (42,3%). Essa reação ocorre em um reator com agitação e aquecimento. A temperatura do reator será mantida constante a 130°C, durante duas horas. Ao término do tempo de reação é realizada uma lavagem com água corrente, retirando o excesso do reagente, o que se verifica por meio da medição do pH [25].

Depois da desacetilação da quitina obtém-se a quitosana, e esta então deve passar por um processo de purificação. Partindo da quitosana, prepara-se um sal com concentração de quitosana 1%, em solução de 1% ácido acético, da qual se obterá a quitosana dissolvida, já que esta é solúvel em ácidos orgânicos diluídos (até pH de aproximadamente 6,0). A solução é centrifugada para que seja possível retirar-se o material que não foi dissolvido e obter uma solução com menor quantidade de impureza. A quitosana é precipitada em soluções alcalinas até pH de aproximadamente 12,5. Após é feita a neutralização com ácido até pH 7,0. A separação é feita por centrifugação. A secagem é feita em secador de bandejas, até a umidade comercial. Assim se obtém a quitosana purificada, como mostra a Figura 2 [26].

2.4 – Metodologia analítica

As análises químicas foram realizadas durante todas as etapas do processo: matéria-prima, desmineralização, desproteinização, desodorização, desacetilação e produto final. Os métodos analíticos da caracterização seguiram as normas da A.O.A.C. 1995, quais foram: umidade, determinada pelo método gravimétrico; as cinzas pelo método de mufla e os lipídios pelo método Soxhlet; análise de nitrogênio total pelo método Kjeldahl, em que os fatores de conversão utilizados para N-proteína, N-quitina e N-quitosana foram respectivamente 6,25, 14,49 e 11,49.

Também foram determinados o grau de desacetilação e a massa molecular da quitosana purificada, conforme apresentado a seguir:

Grau de desacetilação

Para a determinação do grau de desacetilação foi utilizado o método de titulação potenciométrico linear [15, 29], em que as amostras de quitosana foram dissolvidas em ácido clorídrico (0,1N) e tituladas com hidróxido de sódio (0,1N), nas faixas de pH 2,0 a 6,0.

A curva de titulação linear foi obtida plotando-se Y' pelo volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH no ponto de extremidade da titulação, Ve (L), foi estimado extrapolando a curva linear de titulação para Y'=0.

O valor do Y' do volume correspondente ao NaOH adicionado foi calculado utilizando a Equação 1, mostrada a seguir.

$$Y' = \left(\frac{V_0 + V}{N_B}\right).\left(\left[H^+\right] - \left[OH^-\right]\right) \quad (1)$$

Onde:
Vo é o volume da solução inicial de quitosana (L);
V é o volume do NaOH adicionado (L), e
N_B é a concentração de NaOH (N).

Para o cálculo do grau de desacetilação da amostra de quitosana utilizaram-se as Equações 2 e 3, mostradas a seguir.

$$DD(\%) = \emptyset / \left[(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset\right] x100 \quad (2)$$

$$\emptyset = \left(N_A V_A - N_B V_e\right) / 1000 \quad (3)$$

Onde:
N_A é a concentração de HCl (N);
V_A é o volume de HCl (mL);
N_B é a concentração de NaOH (N);
Ve é o volume do NaOH no ponto de extremidade (mL);
W é a massa da amostra (g), e
161 corresponde à massa molar da unidade D-glucosamina em $g.mol^{-1}$.

Massa molecular

Para a determinação da massa molecular, o método utilizado foi o viscosimétrico para polímeros, em que as amostras de quitosana foram dissolvidas em ácido acético (0,1M), cloreto de sódio (0,2M) e água destilada. Então foi medida a viscosidade das amostras em cinco diferentes concentrações, variando de 0,001 a 0,012g.mL^{-1}, em réplicas, e foram analisadas à temperatura de 25°C.

Para análise da viscosidade das soluções utilizou-se um viscosímetro Cannon-Fenske modelo Schott Gerate, GMBH – D65719. No entanto, primeiramente se obteve a viscosidade cinemática (ν) (cm^2.s^{-1}) das soluções. A partir desta calculou-se a viscosidade específica (ηsp); para a estimativa da viscosidade intrínseca utilizou-se a equação de Huggins, segundo Simal [24], conforme a Equação 4.

$$\frac{\eta sp}{c} = [\eta] + K.[\eta]^2.c \qquad (4)$$

Onde:
ηsp é a viscosidade específica;
$(\eta sp / c)$ (mL.g^{-1}) é a viscosidade reduzida;
K é a constante válida para cada polímero, e
[η] (mL.g^{-1}) é a viscosidade intrínseca.

A viscosidade intrínseca da solução é obtida por meio de um gráfico de (ηsp/c) em função da concentração (c) (g.mL^{-1}) das soluções das amostras, por extrapolação da reta obtida por regressão linear para c=0, conforme apresentado Alsarra [1].

Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média M_V (Da) de polímeros lineares, utilizou-se a equação empírica de Mark-Houwink Sakuraba, que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molecular do polímero, conforme apresentado na Equação 5.

$$[\eta] = K.M_V^a \qquad (5)$$

Onde:
[η] (mL.g^{-1}) é a estimativa da viscosidade intrínseca da amostra obtida através da regressão linear, e
para K e a tomaram-se os valores citados na literatura [24], na qual K=1,81.10^{-3} e a =0,93 para quitosana em um sistema solvente constituído de ácido acético 0,1M e cloreto de sódio 0,2M, à temperatura de 25ºC.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização da matéria-prima

A Tabela 1 apresenta as análises de composição centesimal (umidade, cinzas, lipídios, nitrogênio-proteína e nitrogênio-quitina) das matérias-primas.

TABELA 1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas, em base úmida.

Resíduo	Umidade (%)	Cinzas (%)	Lipídios (%)	Nitrogênio (%)	
				Proteína	Quitina
Camarão	76,4±0,2	6,1±0,0	traços	12,7±0,1	4,8±0,4
Siri	43,7±0,1	32,8±0,2	4,9±0,0	9,2±0,2	9,4±0,1

Uma análise da Tabela 1 mostra que os resíduos de siri apresentam cinco vezes mais cinzas (sais de cálcio) que os resíduos de camarão, justificando assim a utilização de um tratamento diferenciado na etapa de desmineralização. Observa-se também que os resíduos de siri apresentam um percentual de quitina duas vezes maior que os resíduos de camarão.

3.2 – Rendimento do processo de obtenção da quitina e produção da quitosana

A Tabela 2 mostra os valores dos rendimentos obtidos a cada etapa do processo de extração de quitina.

TABELA 2 – Rendimentos por etapa do processo

Etapa	Percentual em relação à matéria-prima (%)	
	Camarão	Siri
Pré-lavagem	95,0	80,0
Desmineralização	108,0	68,5
Desproteinização (quitina)	47,7	49,6
Desodorização (quitina purificada)	41,2	46,1
Desacetilação (quitosana úmida)	15,1	24,2
2ª centrifugação (quitosana purificada úmida)	14,0	23,0
Quitosana purificada seca	2,4	5,0

Analisando a Tabela 2, pode-se notar na etapa de desmineralização um aumento de massa devido à adição de água decorrente do processo. Houve uma redução significativa por etapa da produção, devido a cada etapa ter por objetivo a redução de componentes no processo, sendo que o rendimento em quitina úmida foi de 41,2% para o camarão e 46,1% para o siri mantendo a composição inicial de ambas as matérias-primas (camarão, 5,0 a 7,0%; siri, 15,0 a 20,0%), mostrando que não houve perdas durante o processo. A redução ocorrida entre as etapas de desodorização (quitina purificada) e desacetilação (quitosana) se deve à quebra das moléculas e a retirada de grupamentos acetil, havendo uma redução de massa em torno de 35,0%.

A Tabela 3 mostra os rendimentos de obtenção de quitina e produção de quitosana em relação à matéria-prima.

TABELA 3 – Rendimento de quitina e quitosana finais

Resíduos	Rendimento (%)	
	Quitina	Quitosana
Camarão	4,8	2,4
Siri	9,4	5,0

Analisando a Tabela 3, nota-se que os resíduos de siri apresentam maior rendimento do produto final (quitosana purificada) do que os resíduos de camarão, o que condiz com a literatura, mostrando que a metodologia experimental para a obtenção de quitina e produção de quitosana mostrou-se adequada. O rendimento em quitosana na produção em escala piloto foi próximo ao da literatura, em relação à matéria-prima inicial.

3.3 – Caracterização das etapas do processo

A Tabela 4 apresenta as resultados da análise de umidade a cada etapa do processo de obtenção de quitina e produção de quitosana.

TABELA 4 – Percentual de umidade (b.u.) para cada etapa do processo

Etapas	Umidade (%)	
	Camarão	Siri
Desmineralização	84,6±0,4	81,1±0,4
Desproteinização	86,2±0,1	82,3±0,3
Desodorização	84,6±0,5	83,1±0,1
Desacetilação	83,3±0,1	82,0±0,2

Analisando a Tabela 4, observa-se que o percentual de umidade aumentou durante o processo em relação às matérias-primas originais (Tabela 1) para ambos os resíduos. Isso se deve à adição de água e soluções diluídas ao longo das etapas.

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises de percentual de cinzas a cada etapa do processo.

TABELA 5 – Percentual de cinzas para cada etapa do processo em base úmida

Etapas	Cinzas (%)	
	Camarão	Siri
Desmineralização	0,6±0,3	0,09 ± 0,01
Desproteinização	0,5±0,0	0,13 ± 0,02
Desodorização	0,5±0,1	0,15 ± 0,05
Desacetilação	0,2±0,0	0,06 ± 0,03

Observando a Tabela 5, nota-se que houve significativa redução no percentual de cinzas, mostrando a eficiência dos tratamentos na etapa de desmineralização.

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de percentual de lipídios a cada etapa do processo.

TABELA 6 – Percentual de lipídios para cada etapa do processo em base úmida

Etapas	Lipídios (%)	
	Camarão	Siri
Desmineralização	-	3,0
Desproteinização	-	Traços
Desodorização	-	-
Desacetilação	-	-

Observando a Tabela 6, nota-se que não há necessidade de uma etapa específica para retirada de lipídios, pois estes são extraídos juntamente com outros materiais durante as etapas do processo.

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises de composição centesimal (nitrogênio-proteína, nitrogênio-quitina e nitrogênio-quitosana) para ambos os resíduos durante as etapas do processo.

TABELA 7 – Resultados das análises de proteína, quitina e quitosana por etapas, em base úmida

Etapas	Proteína (%)		Quitina (%)		Quitosana (%)	
	Camarão	Siri	Camarão	Siri	Camarão	Siri
Desmineralização	8,3±0,2	11,0±0,1	7,8 ± 0,5	3,9±0,1	-	-
Desproteinização	3,5±0,1	7,9±0,1	10,1±0,7	9,6±0,5	-	-
Desodorização	5,7±0,2	5,1±0,1	9,1±0,6	11,9±0,1	-	-
Desacetilação	-	-	-	-	16,6±0,3	17,1±0,1

Na análise da Tabela 7, pode-se observar que matérias-primas diferentes apresentaram aproximadamente a mesma composição em quitosana no produto final.

3.4 – Caracterização da quitosana purificada

A Figura 3 apresenta o ajuste da Equação 4 para os valores da viscosidade reduzida ($\frac{\eta sp}{c}$) (g^{-1}) e da concentração (c) ($g.mL^{-1}$) da quitosana purificada, por regressão linear.

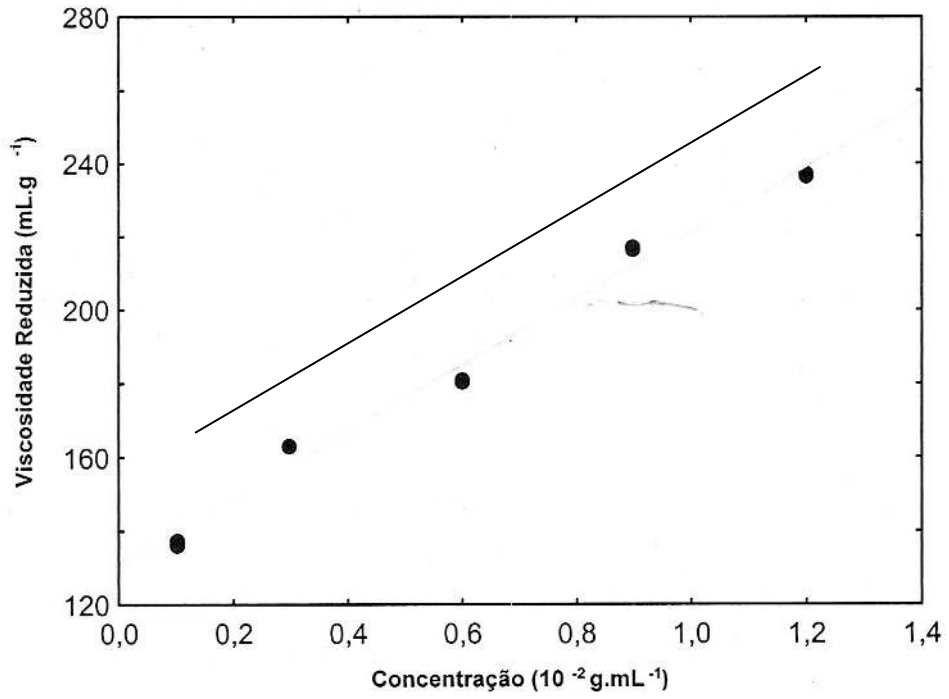

FIGURA 3 – Curva da viscosidade reduzida em relação à concentração

A Figura 4 mostra a curva do grau de desacetilação, que relaciona o volume de NaOH (L) e a função Y'.

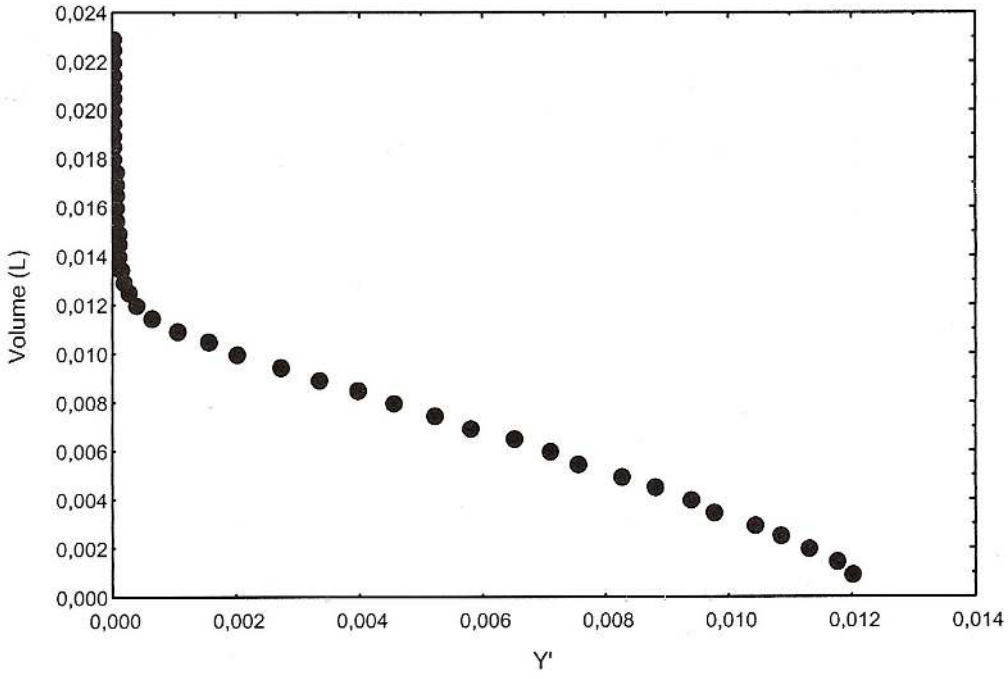

FIGURA 4 – Curva do grau de desacetilação

Através da Figura 4, extrapolando a curva linear de titulação para Y'=0, estimou-se Ve= 0,0166 (L).

A Tabela 8 apresenta as análises de umidade, cinzas, massa molecular viscosimétrica média (método viscosimétrico) e grau de desacetilação (titulação potenciométrica linear) da quitosana obtida a partir da quitina extraída dos resíduos de camarão e siri.

TABELA 8 – Caracterização da quitosana produzida

Resíduos	Umidade (%)	Cinzas (%)	Massa Molecular (kDa)	Grau de desacetilação (%)
Camarão	7,2±0,0	0,2±0,0	150±0,5	86,5±0,5
Siri	6,9±0,1	0,08±0,02	170±0,5	87,0±0,5

Observa-se na Tabela 8 que a quitosana de ambos os resíduos manteve a mesma qualidade, com baixo percentual de cinzas, grau de desacetilação em torno de 87% e massa molecular entre 150 e 170kDa, sendo considerada uma quitosana de média massa molecular, que é utilizada para fins farmacêuticos e na produção de filmes poliméricos.

4 – CONCLUSÃO

A metodologia experimental empregada para a produção de quitina/quitosana mostrou-se adequada, pois apresentou resultados similares aos encontrados na literatura. O rendimento de quitina seca para os resíduos de camarão foi de 4,8% e 9,4% para os resíduos de siri, e o rendimento de quitosana seca foi de 2,4 e 5% para os resíduos de camarão e siri, respectivamente, em relação à massa inicial de resíduos de camarão e siri utilizados.

A quitosana de ambos os resíduos obteve a mesma qualidade, com baixo percentual de cinzas, grau de desacetilação em torno de 87% e massa molecular entre 150 e 170kDa, sendo considerada uma quitosana de média massa molecular, que é utilizada para fins farmacêuticos e na produção de filmes poliméricos.

REFERÊNCIAS

[1] ALSARRA, I. A.; BETIGERI, S. S.; ZHANG, H.; EVANS,B. A.; NEAU, S. H. Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics. *Biomaterials*, v. 23, p. 3637-3644, 2002.

[2] AOAC – Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*, 1995.

[3] BAGGIO, O. C.; STADLER, E.; LARANJEIRAS, M. C. M. Extração e preparação de quitina e quitosana. *Revista de Química Industrial*, Departamento de Química, UFSC, 1989.

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

[5] DALLABRIDA, V. F. *Otimização do processo de obtenção de quitosana a partir da casca de camarão*. Relatório Final da BIC/FURG. Rio Grande, 2000.

[6] FELIX, E. G.; KIMURA, I. Y.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T. Adsorção de corantes reativos pela floculação da quitosana. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2., 1998. *Anais...* Florianópolis: Leonel T. Pinto, 2000. p. 433-437.

[7] 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. Dissertação [Mestrado] – Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

[8] GAMZAZADE, A. I.; NASIBOV, S. M.; ROGOZHIN, S. V. Study of lipoprotein sorpition by some sulfoderivatives of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 34, p. 381-384, 1997.

[9] GUIBAL, E.; MILOT, C.; ETERRADOSSI, O.; GAUFFIER, C.; DOMARD, A. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beabs by different spectometric analyses. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 24, p. 49-59, 1999.

[10] GUIBAL, E.; MILOT, C.; ROUSSY, J. Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sortion isotherms using on chitosan. *Separation Science and Techonology*, v. 35, n. 7, p. 1021-1038, 2000.

[11] GUIBAL, E.; MILOT, C.; TOBIN, M. J. Metal-anion sortion by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p 1454-1563, 1998.

[12] GUIBAL, E.; VON OFFENDBERG SWEENEY, N.; ZIKAN, M. C.; VICENT, T.; TOBIN, J. M. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 28, p. 401-408, 2001.

[13] HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, J. R. *Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles*. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 1057-1062, 2000.

[14] JAAFARI, K.; ELMALEH, S; COMA, J.; BENKHOUJA, K. Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA*, v. 27, n. 1, Jan. 2001.

[15] JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, p. 457-463, 2003.

[16] KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, p. 1-27, 2000.

[17] FERRARI, L. B. N. CEPERG - Centro de Pesquisa e Gestão dos Recursos Pesqueiros Lagunares e Estuarinos, Rio Grande – RS (IBAMA). Disponível em: <**http://ibama2.ibama.gov.br**>. Acesso em 10 maio 2005.

[18] MATHUR, N. K.; NARANG, K. C. Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, v. 67, n. 11, p. 938-942, 1990.

[19] MORAES, R. S.; RUIZ, W. A. *Relatório de iniciação científica*. Rio Grande, FURG, 1991.

[20] MOURA, J. M.; FERREIRA, A. F. C.; SILVA, F. M. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. *Obtenção de quitina a partir de carapaças de siri*: uso de um planejamento experimental na etapa de desmineralização. EQAMA – Encontro de Qualidade dos Alimentos e Meio Ambiente, Rio Grande, 2004.

[21] MOURA, J. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção de quitina a partir de resíduos de siri: otimização da etapa de desmineralização. Trabalho apresentado no XIII CIC – Congresso de Iniciação Científica e VI Encontro da Pós-Graduação, Pelotas, RS, 2004.

[22] NACZK, M.; WILLIAMS, J.; BRENNAN, K.; LIYANAPATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Compositional characteristics of green crab (*Carcinus maenas*). p. 6. 2004.

[23] SCHMUHL, R.; KRIEG, M. H.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, v. 27, p. 1-7, 2001.

[24] SIMAL, A. L. *Estrutura e propriedades dos polímeros*. São Carlos: Ed. da UFSCar, 2002.

[25] SOARES, N. M.; MOURA, C. M.; RIZZI, J.; VASCONCELOS, S. R.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. Trabalho apresentado no VI INIC – Encontro de Iniciação Científica – Latino-Americano, São José dos Campos, SP, 2002.

[26] SOARES, N. M.; MOURA, C. M.; RIZZI, J.; VASCONCELOS, S. R.; PINTO, L. A. A. Purificação de quitosana obtida a partir de resíduos de camarão das indústrias de pescado da cidade do Rio Grande. Trabalho apresentado no EQAMA – Encontro de Qualidade dos Alimentos e Meio Ambiente, Rio Grande, 2002.

[27] SOARES, N. M.; MOURA, C. M.; RIZZI, J.; VASCONCELOS, S. R.; SANTOS, V. O. B.; PINTO, L. A. A. Estudo da produção de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. Trabalho apresentado no XVI CRICTE – Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, Ijuí, RS, 2001.

[28] SOUZA, M. P.; PINTO, M. L. M.; BATISTA, L. M.; RUSCHEINSKY, N.; PINTO, L. A. A. Secagem de quitosana obtida a partir de resíduos de camarão: análise das técnicas de leito de jorro e bandeja. Trabalho apresentado no IV Congresso Brasileiro de Iniciação Científica em Engenharia Química, UME, Maringá, PR, 2001.

[29] TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. *Talanta*, v. 45, p. 713-719, 1998.

[30] TENG, L. W.; KHOR, E.; TAN, T. K.; LIM, L. Y.; TAN, S. C. Concurrent production of chitosan: from shrimp shells and fungi. *Carbohydrate research*, v. 332, p. 305-316, 2001.