

OBTENÇÃO DE QUITINA E QUITOSANA A PARTIR DE CARAPAÇA DE SIRI E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE

Aline Fernandes de Oliveira* ¹, Cristian Berto da Silveira ², Beatriz Bortolato³

¹ Departamento de Engenharia de Pesca e Ciências Biológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil.

E-mail*: aline.oliveira@udesc.br

² Departamento de Engenharia de Pesca e Ciências Biológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil.

E-mail: cristian.silveira@udesc.br

³ Departamento de Engenharia de Pesca e Ciências Biológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil.

E-mail: beatriz_bortolato@hotmail.com

Recebido: Junho 2023; Aceito: Julho 2023

RESUMO

A cidade de Laguna, localizada no sul de Santa Catarina, possui um papel fundamental na exploração e comercialização de siri-azul (*Callinectes spp.*). A carapaça destes animais é rica em quitina, que pode ser convertida em quitosana. Esses biopolímeros possuem diversas aplicações, das quais pode-se destacar a adsorção de metais. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo a obtenção de quitina e a conversão em quitosana a partir de um resíduo gerado pela pesca artesanal do siri no município de Laguna, bem como avaliar a aplicação desses biopolímeros na adsorção de íons cobre. Para obtenção de quitina realizou-se os processos de trituração, desmineralização, desproteinização e despigmentação. O processo de desacetilação foi empregado para a conversão da quitina em quitosana. De acordo com as análises realizadas os processos de conversão mostraram-se eficientes, obtendo-se graus de desacetilação acima de 65%. Os resultados de adsorção foram promissores, após quatro horas de contato com a solução contendo íons cobre, foi observada uma adsorção de 74% para quitina e de 93% para a quitosana. O processo de extração da quitina, bem com a sua conversão em quitosana pode ser uma alternativa para o reaproveitamento do resíduo gerado pela atividade da pesca e beneficiamento do siri.

Palavras-chave: Adsorção. Biopolímeros. Contaminantes. Metais.

ABSTRACT

The city of Laguna, located in the south of Santa Catarina, has a fundamental role in the exploration and commercialization of blue crabs (*Callinectes spp.*). The carapace of these animals is rich in chitin, which can be converted into chitosan. These biopolymers have several applications, of which the adsorption of metals can be highlighted. Thus, this work aimed to obtain chitin and convert it to chitosan from a residue generated by artisanal fishing for crabs in the municipality of Laguna, as well as to evaluate the application of these biopolymers in the adsorption of copper ions. To obtain chitin, crushing, demineralization, deproteinization and depigmentation were carried out. The deacetylation process was used to convert chitin to chitosan. According to the analyzes carried out, the conversion processes proved to be efficient, obtaining degrees of deacetylation above 65%. The adsorption results were promising, after four hours of contact with the solution containing copper ions, an adsorption of 74% for chitin and 93% for chitosan was observed. The chitin extraction process, as well as its conversion to chitosan, can be an alternative for the reuse of the waste generated by the fishing activity and processing of the crab.

Keywords: Adsorption. Biopolymers. Contaminants. Metals.

INTRODUÇÃO

A Laguna de Santo Antônio dos Anjos, popularmente conhecida como Lagoa de Santo Antônio, localizada no município de Laguna, sul do Estado de Santa Catarina, faz parte do Sistema Estuarino Laguna (SEL), que compõe uma das maiores bacias hidrográficas da região sul do Estado [1, 2].

A ligação com o Oceano Atlântico pelos molhes da barra de Laguna, bem como o aporte de água doce proveniente, principalmente, do Rio Tubarão, confere a Lagoa de Santo Antônio uma

característica diferenciada de salinidade, o que a classifica como uma laguna de água salobra segundo a Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Esta característica faz com que o estuário possua uma diversidade de fauna e vegetação submersa, proporcionando, desta forma, o desenvolvimento de várias comunidades de pescadores as suas margens. A pesca artesanal praticada na lagoa possui um papel fundamental no aspecto sociocultural, bem como no desenvolvimento econômico do município [1,3].

Dentre os diversos recursos pesqueiros encontrados no SEL cabe destacar os siris (*Callinectes sapidus* e *Callinectes danae*), que são extremamente apreciados no mercado gastronômico. É comum encontrar receitas à base de siri nos cardápios de restaurantes e bares ao longo de todo litoral brasileiro. O siri comercializado “in natura” também possui papel importante neste cenário comercial [4].

A facilidade do método de captura, bem como a possibilidade de realizar esta atividade sem grandes investimentos, faz com que boa parte das colônias de pescadores da região da Lagoa de Santo Antônio atuem nesta atividade, projetando o município como um dos principais produtores nacionais [5]. Um outro ponto a se destacar está relacionado ao beneficiamento do siri, em grande maioria realizada por mulheres de pescadores, com o intuito de complementar a renda familiar. Esta atividade leva a produção de um subproduto, a carapaça, popularmente conhecida como casquinha de siri, que muitas vezes é comercializada no mercado local. Porém, a carapaça que não serve para este fim é descartada, na maior parte das vezes, de maneira irregular as margens da própria lagoa.

Todavia, faz parte da composição da carapaça do siri um polímero linear chamado de quitina que possui um elevado valor comercial. Após a celulose, a quitina é o biopolímero mais abundante na natureza. Possui como características principais: atoxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e insolubilidade na maior parte dos solventes já testados [6,7]. Este produto possui uma unidade repetitiva do dissacarídeo 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose unidos por ligação glicosídica [8,9].

A quitina pode ser convertida em quitosana, na qual predominam as unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, sendo obtida a partir da retirada dos grupos acetamido através de meios enzimáticos ou da hidrólise alcalina, conhecida como desacetilação [10]. Quando o processo de desacetilação tem uma eficiência superior a 50%, o produto final pode ser considerado quitosana [11]. O grau de desacetilação é uma das principais formas de caracterização do biopolímero, sendo este comercializado com uma porcentagem variando entre 70% e 95% de pureza [10].

A quitina, e principalmente a quitosana, por serem substâncias orgânicas e devido as características citadas acima, podem ser aplicadas nas mais diversas áreas. Cabe destacar o seu uso na agricultura, no tratamento de água, nas indústrias alimentícias, de cosméticos, biofarmacêuticas e biomédicas. Além disso, possuem grande disponibilidade no ambiente, chegando a mais de 10 giga toneladas anualmente [12].

Uma das possíveis aplicações desses biopolímeros é o uso para processos de recuperação de águas contaminadas com metais, dentre eles o cobre. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) classifica os corpos d'água, suas condições e padrões de lançamentos de efluentes. Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, para Água Doce Classe II, aquela que pode ser realizada atividade da pesca e aquicultura, a concentração máxima permitida de cobre é $9,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, e para Água Salobra e Salina Classes I, o máximo permitido é de $5,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para esse metal.

Já o Ministério da Saúde, por meio da portaria nº 2914/2011, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, determina por meio do Artigo 14, que o valor máximo permitido de cobre em amostra de água seja de $2,0 \text{mg.L}^{-1}$.

O cobre é um elemento muito utilizado pela indústria, destacam-se as indústrias eletrônica, de produção de fungicidas, bem como as de produção de tintas [13]. Apesar de ser um metal essencial aos animais, quando está em elevada concentração este elemento pode se biomagnificar nos organismos, provocando diversos efeitos deletérios [14]. Por isso, é necessário que se crie um

protocolo de retirada de metais dos corpos d'água contaminados, que seja eficiente e economicamente viável [15].

Visto a importância do reaproveitamento de resíduos gerado pelo beneficiamento da pesca artesanal, bem como, a possibilidade de aplicação dos subprodutos originados da carapaça de siri, quitina e da quitosana, é de extrema relevância a busca pelo aperfeiçoamento das técnicas de obtenção desses biopolímeros.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi realizar a extração da quitina a partir do resíduo gerado pela pesca artesanal do siri-azul (*Callinectes spp.*), bem como otimizar o processo de conversão da quitina em quitosana e aplicar estes dois biopolímeros na adsorção de íons cobre em solução aquosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção da quitina e conversão em quitosana

Os experimentos de extração da quitina, e a sua conversão em quitosana, bem como, os testes de adsorção de íons cobre foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LDM), do Departamento de Engenharia de Pesca e Ciências Biológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC-Laguna.

As carapaças foram obtidas de pescadores da região de Laguna – SC. No LDM o material foi lavado em água corrente e levado para secagem em estufa a temperatura de 50°C por 24 h. Em seguida, o material foi triturado em liquidificador industrial e o tamanho de partícula foi homogeneizado em peneiras com granulometria entre 355-1000 µm de diâmetro.

O primeiro processo químico realizado para obtenção da quitina foi a desmineralização. Nesta etapa a carapaça triturada ficou em contato com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1,0 mol.L⁻¹, numa relação de 1:15 (m/v). A mistura foi mantida sob agitação por 2h, em temperatura ambiente. Após esse período, o material foi lavado com água até atingir pH neutro e, levado para estufa por 24 h, a temperatura de 50°C [5].

No processo de desproteinização, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol.L⁻¹, com uma relação 1:15 (m/v). A combinação foi agitada por 2 h, a uma temperatura de 80°C, em banho-maria. Em seguida, o material foi lavado com água até atingir a neutralidade, e submetido a uma nova etapa de secagem em estufa a 50°C, durante 24 h [5].

Por fim realizou-se o processo de despigmentação da quitina, nesta etapa foi utilizada uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 0,36%, na relação 1:10 (m/v), com agitação constante por 1h, a temperatura ambiente. Na sequência, a mistura foi lavada com água para remoção dos vestígios de reagentes, até pH neutro. O material foi submetido a última etapa de secagem durante 24 h, a temperatura de 50°C [5].

Para a conversão de quitina em quitosana o material foi submetido ao processo de desacetilação. Nesta etapa, as amostras de quitina foram submetidas ao aquecimento em banho maria (temperatura de 100°C), em uma solução de NaOH (relação 1:15 m/V), sob agitação mecânica. Buscando a otimização e um equilíbrio entre custo e eficiência para a produção da quitosana, foram testadas duas concentrações de NaOH (40 e 50%) e quatro tempos de contato (1 h, 2 h, 3 h e 4 h). As relações entre as diferentes concentrações de NaOH e o tempo do processo de desacetilação da quitina, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Otimização do processo de desacetilação da quitina.

Tratamento	Tempo de Contato (h)	Concentração de NaOH (%)
T1	1h	50
T2	1h	40
T3	2h	50
T4	2h	40
T5	3h	50
T6	3h	40
T7	4h	50
T8	4h	40

Finalizado o processo de desacetilação, as amostras foram lavadas com água até a neutralidade, e levadas a estufa por 24 h a temperatura de 50°C, com posterior pesagem para o cálculo de rendimento.

Caracterizações da quitina e quitosana

Em todas as etapas de caracterização da quitina extraída da carapaça de siri, bem como, da quitosana convertida a partir da quitina foram utilizadas amostras comerciais (Sigma-Aldrich) desses biopolímeros como padrão analítico.

Difração Raio-X (DR-X)

Com o objetivo de se verificar a eficiência do processo de extração da quitina a partir da carapaça de siri, bem como, a conversão da quitina em quitosana foram realizadas análises de difração de Raio-X. Estes estudos foram realizados no Instituto de Engenharia e Tecnologia, Laboratório de Materiais, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, localizado na cidade de Criciúma/SC. Para realização do ensaio de difração de Raios-X as amostras foram previamente pulverizadas e a análise ocorreu entre 3 a 80 Theta, com velocidade de 1,2 graus.min⁻¹.

Teste de solubilidade

Para avaliar a eficiência do processo de conversão de quitina em quitosana, visto que somente a quitosana se solubiliza em meio ácido diluído, foi empregado o teste preliminar de solubilidade. Para esta determinação diluiu-se 100,00 mg de cada tratamento em 10,0 mL de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹). Para efeito de comparação, o mesmo procedimento foi realizado com uma amostra de quitosana comercial.

Titulação condutimétrica das amostras de quitosana

A titulação condutimétrica foi realizada com o objetivo de se determinar o grau de desacetilação. Desta forma, foram adicionados 200,00 mg de quitosana dos tratamentos obtidos neste trabalho em uma solução de 450,0 mL de cloreto de sódio (NaCl 0,001 mol.L⁻¹) e 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl 1,0 mol.L⁻¹). Essa mistura foi titulada com hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol.L⁻¹). Por meio da relação de condutância por volume de NaOH adicionado foi possível a determinação do grau de desacetilação da quitina. Segundo Battisti et.al [16], a partir de um grau de desacetilação de 50% o material extraído pode ser considerado quitosana.

A fórmula de cálculo do grau de desacetilação (GD%) está descrita na Equação 1, e foi realizada para todos os tratamentos segundo Santos et al. [11]:

$$GD\% = \frac{16,1 \times (V_2 - V_1) \times 0,1 \times 100}{m} \quad (1)$$

Onde, $V_2 - V_1$ são os volumes de base utilizados para neutralização dos grupos ácidos de quitosana (mL); 16,1 é a fração molar da quitosana, 0,1 é a concentração molar de NaOH, e m é a massa da amostra de quitosana (g) [17, 18].

Teste de adsorção de cobre

Com o intuito de demonstrar uma aplicação prática para a quitina extraída da carapaça de siri e a quitosana convertida, foi realizado um experimento de adsorção de cobre. Afim de avaliar apenas o efeito da adsorção de íons cobre em um efluente, neste teste não foram realizadas correções de pH, de temperatura e o processo de adsorção foi mantido sem agitação. A solução problema contendo íons cobre (Cu^{2+}), com concentração de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (duas vezes maior que o valor máximo permitido pela portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011), foi preparada a partir de uma solução estoque-padrão $100,00 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cu}^{+2}$. Para os testes foram considerados cinco tempos de adsorção diferentes (15 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h) e os dois materiais desenvolvidos neste trabalho, a quitina extraída e a quitosana convertida a partir da quitina.

Decorrido o tempo de adsorção, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e levadas para análise em um equipamento de Absorção Atômica AAnalyst 400, Perkin Elmer.

Para o cálculo de adsorção foi utilizada fórmula descrita por Rae et al. [19], Equação 2:

$$q = \frac{V \times (C_i - C_f)}{(m)} \quad (2)$$

Onde (q) representa a adsorção por parte dos materiais utilizados, (V) o volume em litros (L), (C_i) é a concentração inicial do metal (mg.L^{-1}), (C_f) é a concentração final do metal (mg.L^{-1}) e (m) é a massa do adsorvente utilizado (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da quitina extraída da carapaça de siri

Na Figura 1 encontram-se os materiais obtidos em cada etapa de extração da quitina a partir da carapaça do siri. A primeira imagem (A) refere-se a carapaça que foi triturada e peneirada entre 355-1000 μ m, para promover um tamanho de partícula homogêneo. Esse material foi submetido ao processo de desmineralização, imagem (B), nesta etapa o objetivo foi a retirada dos componentes minerais, principalmente carbonato de cálcio; seguido pelo processo de desproteinização, imagem (C), onde foram removidas proteínas remanescentes; por fim a despigmentação, imagem (D), que consiste na eliminação das moléculas que promovem a coloração, principalmente, a astaxantina [8]. Após a aplicação de todas as etapas, o rendimento final de obtenção da quitina foi de 16% [5].

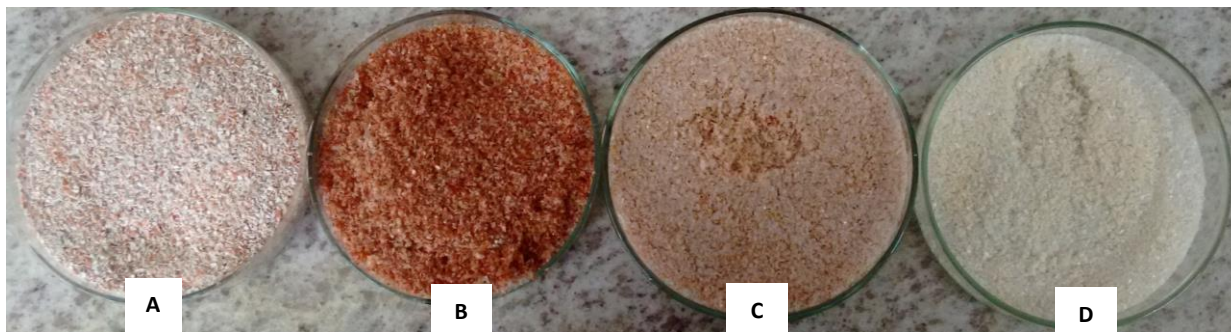


Figura 1. Carapaça triturada entre 355-1000 μ m de diâmetro (A), produto obtido do processo de desmineralização (B), produto obtido da etapa de desproteinização (C), e a quitina, obtida após o processo de despigmentação (D).

As alterações visuais observadas na Figura 1 mostram o efeito de cada etapa do processo de extração da quitina a partir da carapaça de siri, bem como a mudanças na textura e na coloração do produto final. Resultados semelhantes foram observados por Fonseca [9], onde a α -quitina extraída do exoesqueleto de camarões apresentaram colorações diferenciadas conforme o tratamento de extração aplicado.

Difração Raio-X (DR-X)

Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo utilizado na extração da quitina foram realizadas análises de difratometria de raios-X (DRX), que estão representadas na Figura 2. Para as amostras de carapaça de siri triturada destaca-se o difratograma (A), para as amostras de quitina extraída o difratograma (B) e para as amostras de quitina comercial o difratograma (C).

Analisando o difratograma da Figura 2 (A), referente à carapaça de siri triturada, observa-se picos de difração de média e baixa intensidade em 2θ igual a (29° , 35° , 39° , 44° e 48°), que caracterizam a presença da calcita, uma forma de estrutura cristalina característica do carbonato de cálcio.

Quando se observa a Figura 2 (B), que representa o difratograma para a quitina extraída da carapaça de siri, nota-se uma mudança considerável no perfil dos picos de difração, se comparada a imagem (A). Na imagem (B) fica evidente o surgimento de picos de média a alta intensidade em 2θ igual a (8° e 18°) e baixa intensidade em 2θ igual a (13° , 23° , 44° , 63° e 78°), bem como o desaparecimento dos picos atribuídos a calcita, sugerindo assim, uma alteração na estrutura semicristalina do produto final. Quando se compara os difratogramas (B) e (C), Figura 2, observam-se os mesmos picos de difração para a quitina extraída e para a quitina comercial, comprovando assim a eficiência do processo de extração.

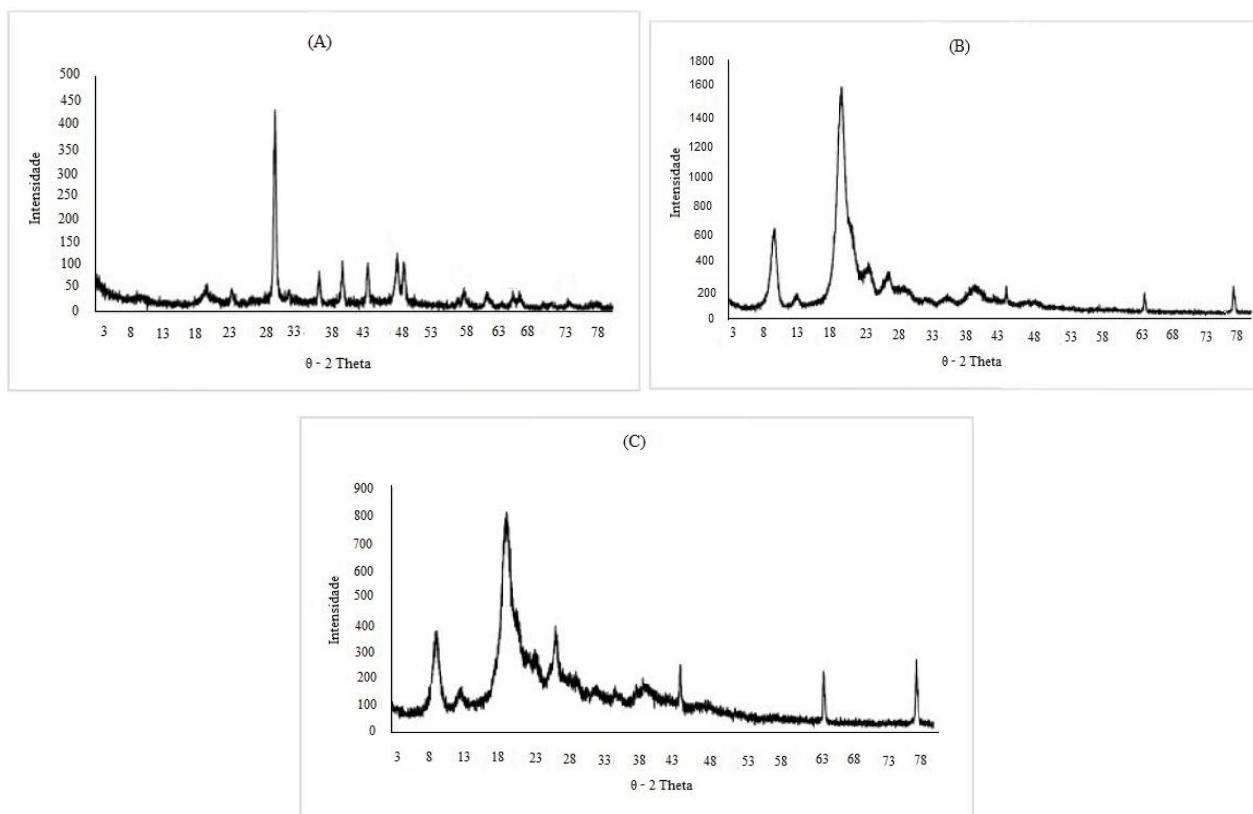


Figura 2. Difratogramas para a carapaça de siri triturada entre $355\text{-}1000\mu\text{m}$ (A), quitina extraída (B) e quitina comercial (C).

A técnica de difração de raios-X é utilizada por boa parte dos trabalhos que buscam caracterizar a extração da quitina a partir de animais, bem como a sua conversão em quitosana. As alterações nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 2 mostram o efeito do processo de extração da quitina a partir da carapaça de siri. As alterações dos picos de difração entre as Figuras 2A e 2B indicam uma mudança na estrutura do material, enfatizando a fase semicristalina da α -quitina. O que pode ser confirmado quando se faz a comparação com a Figura 2C, referente ao perfil de difração da quitina comercializada pela Sigma-Aldrich.

Os picos observados, para a quitina extraída do siri, de elevada intensidade em 2θ igual a (8° e 18°) e baixa intensidade em 2θ igual a (13° , 23° , 44° , 63° e 78°), também foram observados por Campana-Filho et al. [7] na extração e caracterização de α -quitina e β -quitina. Resultados semelhantes foram observados para Fonseca [9], Ioelovich [21] e Antonino [22], os quais atribuem a estrutura da quitina como sendo α -quitina.

Etapa de desacetilação

Os resultados de rendimento obtidos na etapa de desacetilação estão descritos na Tabela 2. Observa-se uma redução no rendimento do processo de desacetilação com aumento do tempo de exposição da quitina na solução de NaOH, bem como, com o aumento na concentração desta solução de 40% para 50%. O tratamento T₇ foi o que apresentou o rendimento de desacetilação mais abaixo, 69,67%, portanto, este tratamento foi eliminado das análises posteriores.

TABELA 2. Rendimento para os tratamentos obtidos por meio do processo de desacetilação.

Tratamento	Tempo de Contato (h)	Concentração de NaOH (%)	Rendimento (%)
T1	1h	50	83,67
T2	1h	40	85,33
T3	2h	50	78,00
T4	2h	40	84,00
T5	3h	50	75,00
T6	3h	40	75,00
T7	4h	50	69,67
T8	4h	40	72,33

Os processos de conversão da quitina em quitosana são realizados por meio de metodologias que utilizam soluções alcalinas concentradas, temperatura elevadas e diferentes tempos de exposição. Este meio reacional, por ser considerado agressivo, pode levar a uma demasiada perda de massa [8]. Desta forma, torna-se importante determinar o tempo de exposição e a concentração ótima da solução alcalina para realizar o processo de desacetilação.

Conforme pode ser observado a Tabela 2, os valores de rendimentos obtidos neste experimento foram extremamente satisfatórios. Yen et [20], obtiveram um rendimento de aproximadamente 30% em relação a massa de quitina. Moura et al. [6], obtiveram um rendimento de de aproximadamente 5% de quitosana obtida a partir da carapaça de siri e 2,4% de quitosana obtida a partir do exoesqueleto do camarão. Os valores mais baixos de rendimento encontrados para estes dois últimos trabalhos podem estar relacionados ao processo de purificação do material realizado pelos autores.

Eficiência de conversão da quitina em quitosana

Com o objetivo de avaliar a eficiência da etapa de desacetilação, ou seja, a conversão da quitina extraída da carapaça de siri em quitosana, optou-se por utilizar o teste qualitativo de solubilidade em meio ácido. Para aplicação desta metodologia foi utilizado uma solução de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Avaliando os resultados obtidos verificou-se que os tratamentos T₁, T₂ e T₄ apresentaram uma baixa solubilidade em meio ácido, restando boa parte do material sólido em solução. O tratamento T₃ apresentou uma solubilização parcial, haja vista que resíduos de material particulado também foram observados em solução ácida. Para as amostras dos tratamentos T₅, T₆ e T₈, observou-se solubilização completa, indicando assim, o sucesso na etapa de desacetilação para esses tratamentos.

O teste qualitativo de solubilidade em meio ácido é uma metodologia extremamente viável para avaliar a eficiência do processo de conversão de quitina em quitosana. Segundo Fonseca [9], a solubilidade da quitosana está associada à quantidade de grupo amino disponível à protonação em meio ácido, ou seja, ao seu grau de desacetilação. Segundo Santos et al. [11], quanto maior o número

de grupos amino, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias facilitando os processos de solvatação.

Titulação condutimétrica para as amostras de quitosana

Com base nos resultados de teste de solubilidade foram realizadas as titulações condutimétricas apenas para as amostras T₅, T₆ e T₈. Os valores obtidos a partir da Equação 2, referente ao grau de desacetilação estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3. Grau de desacetilação das amostras de quitosana.

Tratamento	GD (%)
T ₅	65,51
T ₆	70,47
T ₈	69,33

Analisando os resultados do grau de desacetilação dos tratamentos pode-se perceber uma maior eficiência para o tratamento T₆, onde o tempo de contato da quitina extraída com a solução de NaOH 40% foi de 3h. Para o tratamento T₅ o tempo de contato foi de 3h, porém a concentração da solução de NaOH foi de 50% e para o tratamento T₈ o tempo de contato foi de 4 h em solução de 40% de NaOH.

Conforme descreve Fonseca [9], o efeito do tempo de contato da quitina em solução de NaOH, assim como a concentração desta solução influenciam diretamente no processo de desacetilação. Este comportamento foi comprovado por meio dos valores de titulação condutimétrica apresentados na Tabela 3. Dentro da proposta deste trabalho, o resultado com o melhor rendimento no grau de desacetilação (GD), associado ao menor custo, levando-se em consideração tempo de contato e a concentração da solução de NaOH, foi o tratamento T₆, com valor de GD igual a 70,47%.

Este resultado está de acordo com os observados na literatura [7, 9]. Destaca-se o trabalho de Mohammed et al. [23] que realizou a extração de quitosana a partir do exoesqueleto do camarão, e obteve um grau de desacetilação na ordem de 73%. No trabalho publicado por Nouri et al. [24], observa-se um valor maior de GD, na ordem de 89%. Enquanto os valores encontrados por Kumari

[25], para quitosana obtida a partir de carapaça de siri, foi de aproximadamente 70%, similar ao encontrado neste trabalho.

Caracterização da quitosana convertida

Com o intuito de comprovar a eficiência do processo de desacetilação foram realizadas análises de difração de raios-X para as amostras de quitosana comercial e as quitosanas obtidas nos tratamentos T₅, T₆ e T₈, os quais estão apresentados na Figura 3.

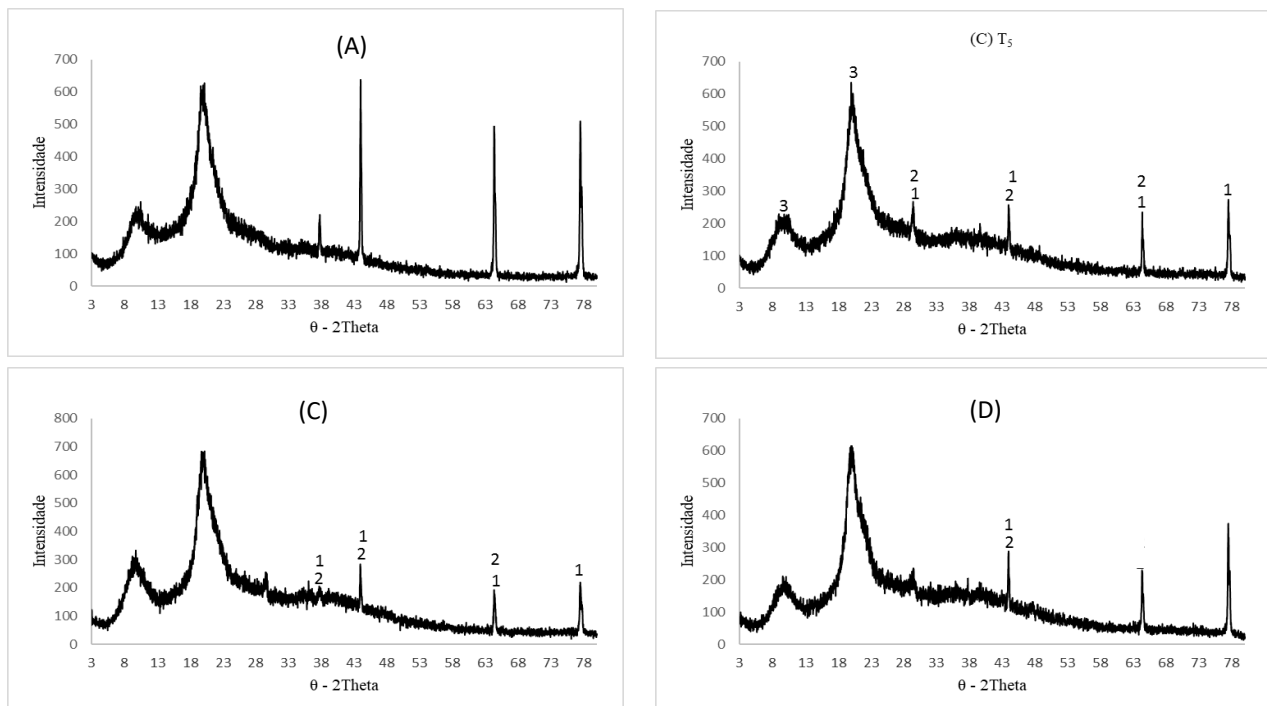


Figura 3. Difratoformas obtidos para as amostras: (A) quitosana comercial, (B) Tratamento T₅, (C) Tratamento T₆ e (D) Tratamento T₈.

Analisando os difratogramas referente a quitina extraída da carapaça de siri, Figura 2(B), e a quitosana comercial, apresentado na Figura 3(A), fica evidente a diferença entre os dois produtos. Na figura 2 (B) observam-se um perfil de difração com picos bem definidos em 2θ igual à 9° e 18° , e picos com intensidade menores em 13° , 23° , 28° e 44° , bem como uma menor influência da parte não cristalina indicado pelo parâmetro de halo, representada pela elevação da linha base. Na imagem da Figura 3 (A), observam-se o desaparecimento do pico a 13° e o surgimento dos picos de maior

intensidade em 2θ igual à 38° , 43° , 63° e 78° , e o aumento na intensidade do parâmetro de halo, sugerindo assim, uma diferença na estrutura semicristalina entre os dois materiais.

Fazendo a comparação entre os difratogramas apresentados na Figuras 3(A), 3(B), 3(C) e 3(D), referentes a quitosana comercializada pela Siga-Aldrich e as quitosanas obtidas nos tratamentos T₅, T₆ e T₈, respectivamente, fica evidente o efeito da etapa de desacetilação e, conseqüentemente, a conversão da quitina em quitosana. Os picos observados no difratograma 3(A) em 2θ igual a 9° , 19° , 28° , 38° , 43° , 63° e 78° , também podem ser observados para os demais difratogramas apresentados na Figura 3, referente as quitosanas convertida, sugerindo assim, a similaridade entre todas as quitosanas analisadas.

Nos difratogramas apresentados na Figura 3 (B), (C) e (D), referente aos tratamentos T₅, T₆ e T₈, respectivamente, pode-se observar o efeito do processo de desacetilação na estrutura semicristalina da quitosana, quando comparada a quitina, extraída da carapaça de siri Figura 2 (A). Observa-se o surgimento de novos picos de difração em 43° , 63° e 78° , os quais também são observados na análise de difração de raios-X para a amostra de quitosana comercial, Figura 3 (A). Os resultados observados neste trabalho corroboram com os estudos de Antonino [22], onde verificou-se uma alteração na estrutura semicristalina da quitina extraída de crustáceos, submetidos ao processo de desacetilação para formação da quitosana.

Resultados semelhantes também foram observados por Sagheer et al. [26]. Além dos picos verificados acima, este autor observou um pico de difração em 28° , que pode estar associando a conversão da quitosana. Além disso, os picos de difração observados entre 9° e 20° são comumente evidenciados em análises de amostras de quitosana encontradas na literatura [9, 20, 24, 26, 27].

Teste de adsorção de íons Cobre (Cu²⁺)

Com o objetivo de minimizar custos na obtenção da quitosana, levou-se em consideração o menor tempo de contato e a menor concentração da solução de NaOH no processo de produção, bem como o melhor resultado no grau de desacetilação. Desta forma, optou-se por fazer os testes de adsorção apenas com o tratamento T₆.

Com o intuito de avaliar a capacidade de adsorção de íons cobre por parte dos biopolímeros obtidos neste trabalho, bem como simular um processo de recuperação de um efluente contaminado, não foram realizados ajustes de pH, de temperatura nem a agitação mecânica do sistema.

Na tabela 4 estão descritos os valores de porcentagens de adsorção de íons cobre para a quitina extraída da carapaça de siri, bem como para a quitosana obtida conforme o tratamento T₆.

TABELA 4. Resultado do teste adsorção de íons cobre pelos biopolímeros, quitina e quitosana.

Amostras	15 min	30 min	1h	2h	4h
Quitina	73%	70%	72%	70%	74%
Quitosana	82%	86%	87%	87%	93%

Pode-se observar que nos primeiros quinze minutos de contato com a solução contendo íons cobre, a quitina adsorveu aproximadamente 73% desses íons. Com o passar do tempo observou-se uma manutenção deste valor, chegando no máximo de 74% com quatro horas de contato, indicando assim um possível equilíbrio de adsorção. O valor da concentração remanescente de íons cobre em solução ficou próximo a 1,0 mg.L⁻¹, dentro do limite estipulado pelo Ministério da Saúde.

Um comportamento diferente foi observado para a quitosana obtida (T₆). Percebe-se uma adsorção mais elevada do que a quitina nos primeiros quinze minutos, e o aumento da porcentagem de adsorção com o passar do tempo, chegando no máximo de 93% no final das quatro horas. A concentração final de íons cobre em solução ficou abaixo 0,30 mg.L⁻¹.

A quitina e a quitosana possuem um vasto campo de aplicação. Do ponto de vista ambiental o reaproveitamento do rejeito da pesca artesanal abrange duas vertentes. A eliminação de resíduos, que geralmente são descartados de maneira irregular, à exemplo do que acontece na região do Sistema Estuarino de Laguna, bem como, o reaproveitamento destes resíduos para a produção de biomoléculas, que podem ser utilizadas na recuperação de efluentes contaminados com metais.

De maneira geral, é muito complexo fazer comparações entre trabalhos sobre esse tema, haja vista que a capacidade de adsorção dos materiais envolve diferentes parâmetros, tais como, tamanho

das partículas, temperatura, pH, agitação, grau de desacetilação e tempo de contato. Porém, como pode ser observado na Tabela 4, os resultados de adsorção para íons cobre mostraram-se promissores, chegando a 74% para a quitina e 93% para a quitosana em quatro horas de contato, indicando assim alta capacidade para adsorção deste íon e a recuperação da solução contaminada. An et al. [28], obtiveram resultados excelentes na adsorção de Pb e Cd, 97% e 90% respectivamente, porém após 24 h de experimento, ajustando pH e sob agitação constante.

Janegitz et al. [17], utilizaram um sistema de colunas de troca com quitosana compactada. Este dispositivo apresentou um excelente resultado de adsorção, com remoção para íons cobre de aproximadamente 100%. Porém, houve a necessidade de maior quantidade de quitosana e um maior tempo para remoção dos íons da solução.

Já no trabalho publicado por Lucena et al. [29], que testaram a adsorção de íons cobre e cromo utilizando quitosana e quitosana modificada, observou-se uma maior adsorção quando promovida uma modificação na estrutura da quitosana.

Os valores encontrados neste trabalho para adsorção com quitosana foram superiores aos relatados por Schmuhl et al. [13], na qual ficaram abaixo de 76%, com o ajuste de pH e agitação mecânica por 2,66 horas.

CONCLUSÃO

A extração da quitina a partir da carapaça de siri mostrou ser um processo simples e de fácil execução, bem como a sua conversão em quitosana. A metodologia utilizada no processo de desacetilação, com concentração de NaOH de 40% e tempo de contato de 3 horas, pode ser uma alternativa viável para o reaproveitamento de resíduo gerado pelo beneficiamento do siri.

Conforme os resultados observados as análises de difração de raios-X comprovam a eficiência do processo de conversão da quitina em quitosana, mostrando assim o equilíbrio entre rendimento e grau de desacetilação, com um indicativo de uma melhor relação custo benefício.

Através dos resultados obtidos no teste de adsorção de cobre percebe-se um grande potencial de aplicação destes materiais como adsorventes, podendo ser comercializado como produto para tratamento de efluente contaminado com íons cobre.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e à Fundação de Amparo a Pesquisa de Santa Catarina (FAPESC) pelo financiamento deste projeto.

REFERÊNCIAS

1. LIMA, C. M.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier. **Química Nova**, v. 24, p. 734-742, 2001.
2. DANTAS, D. V.; RIBEIRO, C. I. R.; FRISCHKNECHT, C. C. A.; MACHADO, R.; FARIAS, E. G. G. Ingestion of plastic fragments by the Guri sea catfish *Genidens genidens* (Cuvier, 1829) in a subtropical coastal estuarine system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 8, p. 8344-8351, 2019.
3. FARIAS, E. G. G.; PREICHARDT, P. R.; DANTAS, D. V. Influence of fishing activity over the marine debris composition close to coastal jetty. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16246-16253, 2018.
4. RODRIGUES, A. A.; BATISTA-LEITE, L. M. A. A pesca artesanal dos siris capturados no estuário do rio Paripe, Ilha de Itamaracá, Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, v. 1, n. 8, p.11-25, 2015.
5. BORTOLATO, B.; OLIVEIRA, A. F.; ROSA, L. F.; MONTEIRO, I. B.; SILVEIRA, C. B. Obtenção e caracterização de quitina obtida a partir de carapaças de siri-azul (*Callinectes spp.*). In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Pesca – CONBEP, 20, 2017, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: CONBEP, 2017. Versão Eletrônica.
6. MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, v. 16, p. 37-45, 2006.
7. CAMPANHA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.
8. ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Processo básico para extração de quitina e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **Revista Brasileira de Agrociências**, v. 14, n. 01, p. 91-100, 2008.
9. FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria pesqueira da região de Cananéia – SP. 2016, 119 p.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia associada à Universidade de São Paulo. 2016.
10. WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção de quitosana a partir de carapaças de siri. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 01, n. 01, p. 48-52, 2007.
11. SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA-FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 04, p. 242-249, 2003.
12. AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 2.3, p. 27-34, 2007.
13. SCHMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (IV) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, v. 27, n. 1, 2001.
14. BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479-488, 2012.
15. KIM, D. S. The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 355-357, 2002.
16. BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, 2008.
17. JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, p. 879-884, 2007.
18. ABREU, F. O. M. S.; CAVALCANTE, L. G.; DUODMENT, P. V.; CASTRO, A. M.; NASCIMENTO, A. P.; MATOS, J. E. X. Propriedades e Características da Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Microondas. **Polímeros**, v. 32, n. 5, p. 630-635, 2013.

19. RAE, I. B.; GIBB, S. W.; LU, S. Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, 1601-1604, 2009.
20. YEN, M.; YANG, J.; MAU, J. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 5, p. 15-21, 2009.
21. IOELOVICH, M. Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan. **Research and Reviews: Journal of Chemistry**, v. 3, p.7-14, 2014.
22. ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana. 2007, 89 p.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2007.
23. MOHAMMED, M. H.; WILLIAMS, P. A.; TVEREZOVSKAYA, O. Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 166-171, 2012.
24. NOURI, M.; KHODAIYAN, F.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, M. Improvement of chitosan production from Persian Gulf shrimp waste by response surface methodology. **Food Hydrocolloids**, v. 59, p. 50-58, 2016.
25. KUMARI, S.; ANNAMAREDDY, Sri H.K.; ABANTI, S.; RATH, P. K. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. **Biological Macromolecules**, 2017.
26. SAGHEER, F. A. Al; AL-SUGHAYER, M. A.; MUSLIM, S.; ELSABEE, M. Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 410-419, 2009.
27. HAJJI, S.; YOUNES, I.; GHORBEL-BELLAAJ, O.; HAJJI, R.; RINAUDO, M.; NASRI, M.; JELLOULO, K. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 298-306, 2014.
28. AN, H. K.; PARK, B. Y.; KIM, D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Water Research**, v. 35, n. 15, p. 3551-3556, 2001.
29. LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu^{2+} e Cr^{3+} . **Revista Virtual de Química**. v. 6, p. 2166-2179, 2015.