



Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão

Economic and productive analysis of chitosan extracted from shrimp exoskeleton

Ambrosio Paula BESSA-JUNIOR* & Alex Augusto GONÇALVES

Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA

*Email: bessa@ufersa.edu.br

Recebido em 16 de outubro de 2013

Resumo - A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos. Devido à sua versatilidade, a quitina 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 do processamento de camarão, siri e lagosta. O descarte da cabeça e da carapaça de camarão pelas indústrias representa grande desperdício, pois além dessas partes serem nutritivas, pode-se agregar valores a esses rejeitos, através da extração da quitina convertida em quitosana. Em 2004 foram produzidos no Brasil 90,2 toneladas de camarão marinho cultivado. Cerca de 35,0 mil toneladas de rejeito foram geradas. Considerando as perdas durante o processo de extração, cerca de 7,0 mil toneladas de quitosana poderiam ser geradas. Porém, menos da metade desse rejeito foram reaproveitados.

Palavras-Chave: processamento, quitina, resíduo.

Abstract - Chitin is found in the exoskeleton of shellfish, in cell walls of fungi and other biological materials. Due to its versatility, the chitin can be used as flocculating agent in the treatment of effluents, as an adsorbent for the clarification of oils, and especially for the production of chitosan. The main commercial sources of chitin are the wastes from the processing of shrimp, crab and lobster. Disposal of the head and shell of the shrimp industry represents an enormous waste because these parties are also nutritious, you can add value to these wastes, through the extraction of chitin converted into chitosan. In 2004 were produced in Brazil 90.2 tons of farms shrimp. About 35.0 thousand tons of wastes were generated. Considering the losses during the extraction process, about 7.0 tons of chitosan could be generated. However, less than half of these wastes were recycled.

Keywords: chitin, processing, waste.



Introdução

O cultivo racional de organismos aquáticos, atividade fito e zootécnica mais conhecida como aquicultura, é uma prática antiga, com 4.000 a 5.000 anos de história. Apesar disso, somente nos últimos 30 anos houve um significativo incremento, tornando-se, nessa virada de milênio, a atividade agropecuária que mais cresceu no mundo. Durante os últimos anos, um grande esforço foi feito para introduzir práticas responsáveis na aquicultura. Códigos de Conduta e Boas Práticas de Manejo foram elaborados e implantados (Boyd, 2003). Embora as ações sejam mais retóricas do que concretas, atualmente a aquicultura é mais responsável do que foi há anos atrás (Valenti, 2010).

A produção aquícola atingiu recorde histórico em 2010, em 60 milhões de toneladas, com um valor estimado de US\$ 119 bilhões. Desta produção 5,7 milhões de toneladas (9,6% do total) referem-se a crustáceos distribuídos entre os de água doce (6,4%), água salobra (57,2%) e água marinha (3,8%). A produção de espécies marinhas é dominada por camarão branco (*Litopenaeus vannamei*), incluindo a produção substancial em água doce (FAO, 2012).

Resíduo do processamento de crustáceos

De acordo com Villen (2001), o processamento industrial tem como objetivo principal a transformação da matéria-prima em produto aceitável comercialmente. Em contrapartida, são gerados outros materiais de origem não intencional que apresentam papel significativo na contaminação ambiental, principalmente devido a dois fatores de extrema importância: o acúmulo de matérias-primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e a ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de resíduos (Freire *et al.*, 2000). Estes resíduos são, em geral, clandestinamente enterrados (aterro sanitário) ou jogados no mar ou em rios, causando problemas ambientais. Porém, as exigências impostas por órgãos de gerenciamento e conservação ambiental ao controle de poluição dos recursos naturais têm sido crescentes, devido à escassez de água potável e ao maior entendimento dos efeitos ambientais ocorridos (Cira *et al.*, 2002).

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 (Moura *et al.*, 2006; Gonçalves, 2011). Na medida em que a geração de resíduos de camarões e siris é significativa e que tais resíduos são constituídos por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, tem havido grande interesse em seu reaproveitamento, como alternativa à sua disposição final, com vistas ao desenvolvimento de produtos de valor agregado (Craveiro *et al.*, 2004). Por outro lado, a comunidade científica especializada também está recebendo essa fonte de resíduos e



buscando alternativas para seu aproveitamento e, desta forma, tornar uma atividade aquícola sustentável e viável ecologicamente (Bezerra *et al.*, 2001).

Diversas tecnologias têm surgido para possibilitar a utilização dos resíduos como fonte alimentar de boa aceitabilidade (Oliveira, 2010; Gonçalves, 2011). Os resíduos da industrialização do pescado podem ser direcionados para várias modalidades de aproveitamento: alimentos para consumo humano ou animal (rações); fertilizantes ou adubos orgânicos; produtos químicos e, ainda, o aproveitamento de produtos funcionais como quitosana, cálcio de ostra, óleo rico em $\omega 3$ e outros produtos de alto valor agregado. Entretanto, a maior parte dos resíduos destina-se à produção de farinha, quer em escala artesanal, quer em escala industrial, cuja produção, requer grandes investimentos em equipamentos e instalações. A produção de farinha só se torna economicamente viável quando a quantidade mínima a ser processada é superior a 10-15 t/dia (Nunes, 2011).

O resíduo da industrialização do camarão pode ser utilizado para a produção de farinha, porém seu alto teor de quitina reduz a qualidade nutricional do produto. Os descartes de camarão, proveniente da captura e das operações de bordo, são lançados ao mar e os resíduos da industrialização, em alguns casos, são descartados em áreas adjacentes às instalações industriais. Esses procedimentos vão gradualmente criando sérios problemas de poluição ambiental (Trung, 2006; Prentice-Hernández, 2011).

Heu *et al.* (2003), analisaram o rendimento dos componentes estruturais de duas espécies de camarão (*Pandalus borealis* e *Trachypenaeus curvirostris*) e encontraram contribuição dos resíduos (cabeça, casca e cauda) de aproximadamente 52% do peso total do camarão de ambas as espécies, ressaltando a importância econômica e industrial do seu aproveitamento, o que favorece a utilização desses resíduos no processamento de alimentos. Ressalta-se que a qualidade do resíduo também é questionável e por ser um subproduto altamente perecível, maiores cuidados devem ser destinados na estocagem e processamento posterior (Figura 1).

Os resíduos do processamento e sobras dessa limpeza (retirada de partes não comestíveis como cefalotórax, segmentos abdominais e caudas, além de porções de carne retida) representam cerca de 47% do peso total do animal (Piangchai, 1994). Vasconcelos & Silveira (2004) apontaram a necessidade de novas pesquisas de cunho nutricional para o melhor aproveitamento do cefalotórax e exoesqueleto. A tabela 1 representa em percentuais os constituintes dos resíduos da indústria de processamento do camarão marinho *L. vannamei*.

O rendimento da carne representa 52,83% do peso total, sendo o maior componente estrutural do camarão. Vasconcelos & Silveira (2004) afirmaram que o processamento mínimo da carne ou a utilização das diversas estruturas do camarão maximizam o retorno financeiro da produção por



Figura 1. Resíduos do processamento do camarão

Tabela 1. Percentual dos constituintes do camarão

Constituinte	Percentual (%)
Cefalotórax	32,38
Exoesqueleto	9,69
Apêndices	5,05
Carne	52,83

agregar valor ao produto final devido, principalmente, à composição nutricional desses componentes. Silva *et al.* (2005) obtiveram rendimento de 55% no descascamento do camarão sete-barbas (*X. kroyeri*). Relataram a possibilidade do aproveitamento integral do camarão com a utilização dos resíduos (32% de cabeça e 13% de exoesqueleto) na obtenção de farinha ou outros produtos.

Embora a composição varie com a espécie e com a sazonalidade, podem-se classificar esses rejeitos como constituídos de 30 a 40% de proteínas; 30 a 50% de carbonato de cálcio, e 30 a 40% de quitina (Peter, 1995). Parte desses rejeitos tem sido triturados e transformados em farelos para enriquecimento de ração animal, muitas vezes retornando aos próprios tanques de cultivo de camarões (Carranco *et al.*, 2003). A grande maioria, contudo, tem como destino final o descarte diretamente em solo ou em efluentes, o que evidentemente resulta em grande impacto ambiental. Segundo Knorr (1991), mundialmente são produzidos em torno de 120.000 t/ano de resíduos da indústria pesqueira passíveis de reaproveitamento, são descartados.



Extração de quitina e quitosana

Segundo Mathur & Narang, (1990) e Nacz *et al.*, (2004) os resíduos do camarão perfaz 5 a 7% de quitina e do siri, 15 a 20% e 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 (Pinto, 2011).

A biomassa gerada com os resíduos das indústrias de processamento de alimento vem sendo vista com grande interesse pelos cientistas em função de ser uma fonte renovável de energia e de matéria-prima industrial. A celulose, polissacarídeo produzido pela fotossíntese das plantas, compõe boa parte da biomassa. Em segundo lugar, encontra-se a quitina, um polissacarídeo encontrado em animais marinhos, insetos e fungos. A quitina é encontrada principalmente em exoesqueletos de crustáceos e nas paredes celulares de alguns fungos. Tem função estrutural fundamental nos exoesqueletos, cutículas e paredes celulares dos organismos nos quais ocorre (Assis, 2008), estando sempre associada às proteínas. Forma oligoproteínas que funcionam como matrizes que interagem com demais constituintes como os taninos fenólicos nos insetos e os minerais nas carcaças dos crustáceos (Peter, 1995).

Muitas são as aplicações da quitina e da quitosana, devido à 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 (Gamzazade *et al.*, 1997; Kumar, 2000, Moura *et al.*, 2006). Devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofiliabilidade, 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 (Guibal *et al.*, 1998-2001; Schmuhl *et al.*, 2001).

a) Quitina

A quitina é composta de 2-acetamino-2-deoxi- β -D-glucose (Figura 2) através de ligação β (1-4), é um pó amarelado que apresenta estrutura cristalina ou amorfa, altamente insolúvel em água (semelhante à celulose), solvente orgânico e em alguns ácidos e bases diluídas. Em ácidos, minerais concentrados ocorre degradação da cadeia polimérica. Uma das poucas tentativas de solubilizar a quitina é empregar uma solução de N,N-dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio ou empregando uma solução concentrada à quente de tiocianato de lítio, precipitando a quitina, em seguida pela adição de água, álcool ou acetona (Mathur & Narang, 1990). Apesar de a quitina ter



sido descoberta há séculos (em 1811, pelo professor francês Henri Braconnot), seu estudo e aplicação só vieram intensificar-se por volta de 1970, quando se observou o grande potencial de aplicação que apresentavam tanto a quitina como a própria quitosana (Knorr, 1991).

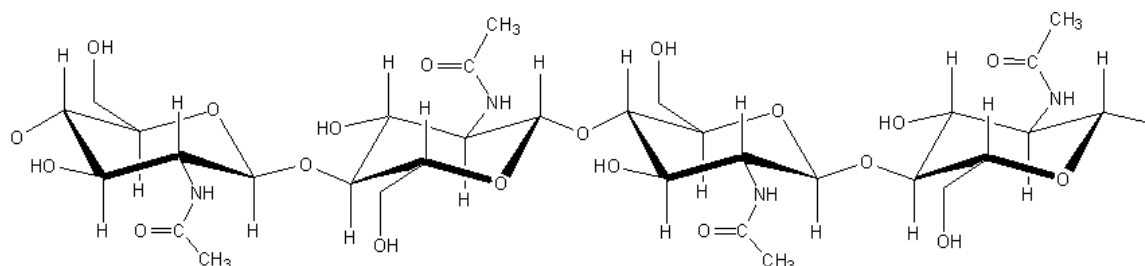


Figura 2. Monômero da Quitina (Pinto, 2011)

Diversos métodos alcalinos foram propostos por diferentes autores, a maioria deles envolvendo o uso de soluções de hidróxido de sódio ou potássio. Geralmente a quitina é suspensa em soluções aquosas concentradas de NaOH ou KOH (40-60%) por tempos variáveis (0,5-24h) e a temperaturas relativamente elevadas (50-130°C) (Pinto, 2011). Internacionalmente, a quitina tem sido extraída, além de caranguejos, lagostas e lulas, principalmente de camarões marinhos *Pandalus borealis* (*Pacific Shrimp*) (Knorr, 1991).

O processo de obtenção de quitina segue as etapas de: pré-tratamento, desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem (Moura *et al.*, 2006; Pinto, 2011) (Figura 3). O *pré-tratamento* com água corrente é 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 os rejeitos, no caso de siri este pré-tratamento incluem ainda uma moagem, a fim de obter uma 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 rejeitos de camarão e 7,0% v/v nos de siri, e agitação. Após, seguem-se lavagens até pH neutro. A *etapa de desproteíntização* tem a função de reduzir o teor de nitrogênio proteico, e consiste em adicionar à matéria-prima desmineralizada uma solução de hidróxido de sódio 5% p/v no tanque agitado. Em seguida é realizada a lavagem deste material, até pH neutro. Na *etapa de desodorização*, a matéria-prima desproteíntizada é colocada em um tanque com agitação ao qual é adicionada uma solução de hipoclorito de sódio 0,36% v/v, cujo objetivo é 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 necessário a secagem do produto obtido (quitina úmida), sendo que esta secagem é realizada a uma temperatura de 80°C por 4 h. O principal produto da quitina é a quitosana, que possui valor maior comercial e propriedades mais interessantes para âmbito industrial e fins de pesquisa (Pinto, 2011).

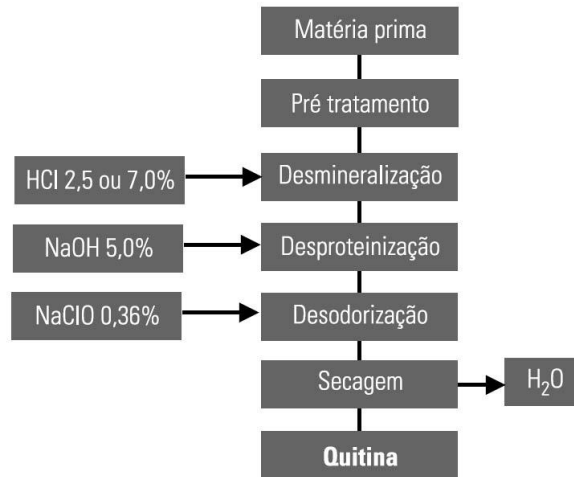


Figura 3. Processo de obtenção de quitina (Pinto, 2011)

b) Quitosana

A quitosana só foi produzida industrialmente pela primeira vez em 1971 no Japão que em 1986 já possuía quinze indústrias produzindo quitina e quitosana em escala comercial (Hirano, 1989). Quimicamente, a quitosana é um polímero de alta massa molar, sendo uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas (preparação de derivados), e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2, pelo grupo amino. A Figura 4 apresenta o monômero de quitosana (Pinto, 2011). O que distingue a quitosana da quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 pelo grupo amino (Moura *et al.*, 2006).

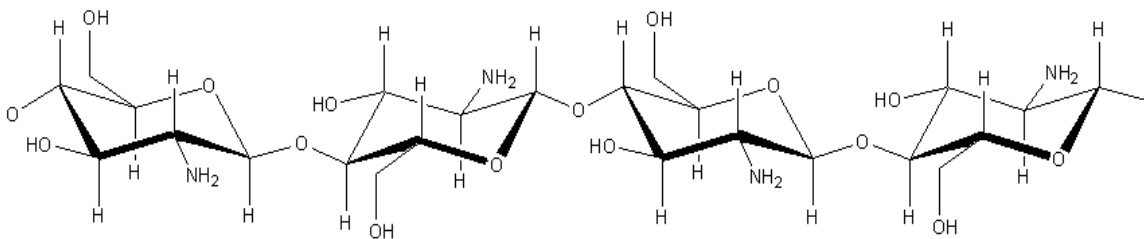


Figura 4. Monômero da Quitosana (Pinto, 2011).

A quitosana é um polissacarídeo obtido a partir da hidrólise da quitina, em meio alcalino, por meio de reação de desacetilação em temperaturas elevadas. A desacetilação também ocorre na natureza através de enzimas específicas como a quitinase ou pela ação de microrganismos. Oriunda do processo de desacetilação da quitina, a quitosana, é muito mais atrativa por conter um grupo amino, que propicia a modificação química da estrutura polimérica original (Airoldi, 2008).



Durante o processo de desacetilação alcalina, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com formação de unidades de D-Glicosamina que contém um grupo amínico livre. Entretanto, a quitosana não é uma entidade química uniforme, mas um grupo de polímeros parcialmente desacetilados. A massa molar e o grau de desacetilação da quitosana são os fatores mais importantes que determinam a aplicação desta, influenciando na maioria de suas características. As quitosanas comerciais possuem, geralmente, grau de desacetilação variando de 70 a 95%, com massa molar na faixa de 104-106 g/mol (Pinto, 2011).

Essa ação de desacetilação é incompleta, formando um copolímero constituído de repetições de unidades de 2-acetamida-2-deoxi-D-glucopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosose associadas a ligações glicosídicas β -(14). A quitosana assemelha-se quimicamente com o biopolímero original quitina tendo no carbono 2 uma amina primária ($-\text{NH}_2$). O produto totalmente desacetilado é raramente obtido, pois pode sofrer despolimerização de sua cadeia, devido ao tempo de reação necessária para completa desacetilação (Canella & Garcia, 2001). Segundo Santos (2011) os rendimentos encontrados para a quitina e quitosana foram de 5,9 e 5,06%, respectivamente, obtida para o camarão (*Macrobrachium jelskii* Miers, 1877). Valores semelhantes aos encontrados por Hennig (2009).

O processo de produção e purificação da quitosana (Figura 5) é realizado a partir da desacetilação da quitina, onde esta reage com solução de NaOH 45°Bé (42,3%), a reação ocorre em um reator com agitação e aquecimento. A temperatura do reator é mantida constante a 130°C, durante 1,5h. Ao término do tempo de reação é realizada uma lavagem com água corrente, retirando o excesso do reagente, o que se verifica através da medição do pH (Weska, 2007; Pinto, 2011).

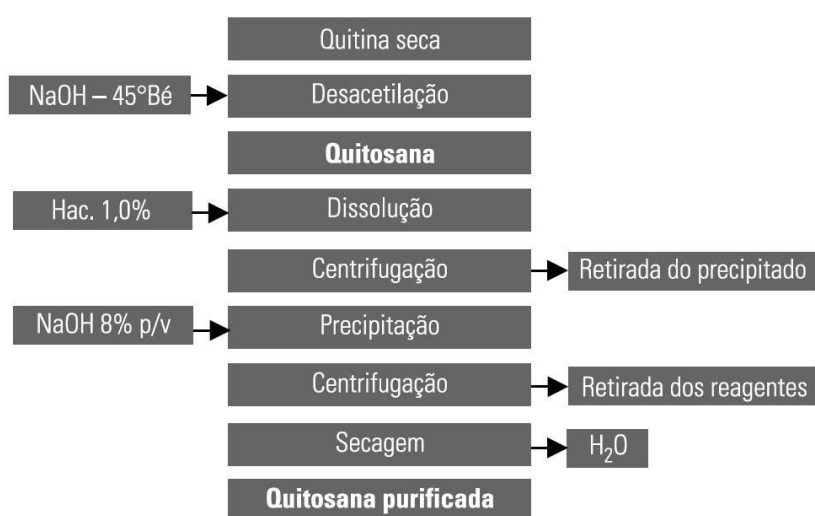


Figura 5. Processo de produção de quitosana (Pinto, 2011)



Após a reação de desacetilação, a quitosana passa um processo de purificação. A partir da quitosana prepara-se um sal com concentração de quitosana 1%, em solução de 1% ácido acético, onde se obterá a quitosana dissolvida, já que esta possui solubilidade em ácidos orgânicos diluídos. A solução é centrifugada para que seja possível retirar o material que não foi dissolvido, e se obter uma solução com menor quantidade de impureza. A quitosana é precipitada em solução alcalina até pH de aproximadamente 12,5. Após, é feita a neutralização com solução ácido até pH 7,0. A separação é feita por centrifugação. A secagem é realizada em secador de bandejas até a umidade comercial (abaixo de 10%, base úmida), onde assim se obtém a quitosana purificada e seca (Moura, 2008).

c) Rendimento do processo de obtenção da quitina e produção da quitosana

Segundo Moura *et al.* (2006), os valores dos rendimentos obtidos a cada etapa do processo de extração de quitina e quitosana demonstraram que na etapa de desmineralização houve um aumento de massa devido à adição de água decorrente do processo (Tabela 2).

Tabela 2. Rendimentos por etapa do processo

Etapas	Percentual em relação à matéria-prima (%)	
	Camarão	Siri
Pré-lavagem	95,0	80,0
Desmineralização	108,0	68,5
Desproteínização (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

Houve uma redução significativa por etapa da produção, devido à 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%.

Com relação aos rendimentos de obtenção de quitina e produção de quitosana em relação à matéria-prima 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 (Tabela 3).

Tabela 3. Rendimento final de quitina e quitosana.

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

Alternativas para o aproveitamento de quitosana

Atualmente estes polissacarídeos vêm tomando destaque considerável nas pesquisas e aplicações, sendo até mesmo considerados um dos materiais de maior potencial para o futuro próximo. A reutilização dessa substância química é muito importante do ponto de vista ambiental e econômico, porque além de eliminar os resíduos da indústria pesqueira, o custo final de produção é reduzido em cerca de 60% (Mathur & Narang, 1990).

No Brasil, a quitosana é comercializada na forma pulverizada e encapsulada como fonte de fibra natural solúvel indicada como auxiliar na perda de peso e na redução do colesterol. A quitosana e seus derivados têm sido considerados por possuir várias aplicações; entretanto, estas são limitadas pela sua insolubilidade em pH neutro ou superior.

Neste sentido, a quitosana vem sendo estudada com sucesso em uma grande variedade de aplicações por ser biocompatível, biodegradável (Tanada *et al.*, 2005) e apresenta propriedade antimicrobiana (Berger *et al.*, 2004), emulsificante (Jaafari *et al.*, 2001), quelante de metais (Khor & Lim, 2003), usada no tratamento de efluentes e por formar gel (Assis & Leoni, 2003). Em razão da quitosana formar facilmente filmes e membranas em soluções ácidas diluídas, várias aplicações estão sendo sugeridas, dentre elas a formação de um filme semi-permeável ou gelatinosos, que pode ser utilizado como envoltório protetor de alimentos (Park *et al.*, 2002; Assis & Silva, 2003; Casariego *et al.*, 2008; 2009; Gómez-Estaca *et al.*, 2010).

Várias outras aplicações da quitosana vêm sendo estudadas, incluindo cromatografia, quelação de metais, aditivos químicos para as indústrias têxteis, alimentícia, papel, vernizes e revestimentos, membranas seletivas adesivas. A quitosana desperta muito interesse para aplicações médicas e farmacêuticas, por sua propriedade intrínseca, a biocompatibilidade com células humanas, permite seu uso em várias aplicações médicas, como membranas, bactericidas, transportadores farmacológicos, anticoagulantes, meios microbiológicos, entre outros Além disso, a quitosana é metabolizada por certas enzimas humanas, especialmente a lisozima, o que lhe confere a característica de ser considerada biodegradável (Berger *et al.*, 2004).



Na oftalmologia, a quitosana pode ser usada como lentes de contato, ou ainda, película ocular protetora na recuperação de tecido submetido a cirurgias intraoculares ou em casos de comprometimento crônico da córnea, pois não necessita de remoção, pois é biodegradável (Shi & Tan, 2004). Para pacientes com insuficiência renal a aplicação da membrana de quitosana ajuda na filtração renal (Byung *et al.*, 2005). Por suas propriedades fungicidas, bactericidas e ativador de sistema imunológico e cicatrizante, a quitosana é usada como pele artificial, para regeneração de tecido epitelial, reparando e normalizando o tecido lesado (Gingras *et al.*, 2003).

A enzima responsável pela degradação da quitosana, a lisozima, está presente em tecidos, órgãos e fluidos corporais de mamíferos, inclusive no fluido lacrimal com teores acima de 1%. Algumas propriedades biológicas tais como, atividades antimicrobianas e cicatrizantes, têm sido atribuídas aos fragmentos (oligossacarídeos) resultantes da degradação enzimática da quitosana (Berger *et al.*, 2004). Os produtos da degradação enzimática da quitosana são oligômeros de N-acetil-D-glicosamina, que, além de apresentarem propriedades cicatrizantes, antimicrobianas, são totalmente absorvíveis pelo organismo (Lia *et al.*, 2005).

Na indústria farmacêutica é utilizada na liberação de fármacos e seu sucesso maior está na absorção de gordura, pois quando ingerida, antes da refeição, é solubilizada. A quitosana (carga positiva) ao entrar em contato com o ácido estomacal é transformada em gel, e atrai moléculas de gorduras (cargas negativas), formando um grupo que é arrastado até o intestino e se solidifica, e assim é excretado junto com as fezes. Assim, a gordura não é absorvida pelo organismo, ajudando também no controle do colesterol (Craveiro *et al.*, 1981).

Na indústria alimentícia, a quitosana oferece um amplo espectro de aplicações, tais como: formação de filmes biodegradáveis, recuperação de subprodutos, purificação de água, clarificação de sucos, emulsificante de aromas, agente antioxidante, emulsificante e estabilizante, destacando-se sua eficácia quanto à preservação da qualidade microbiológica do alimento (Borgongnoni *et al.*, 2006) e ainda, o efeito de revestimentos com quitosana sobre a vida de prateleira do pescado (Gómez-Estaca *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Mohan *et al.*, 2012). Segundo Assis & Silva (2003), a quitosana possui características físico-químicas que resultam em propriedades como fácil formação de gel e de barreiras mecânicas. Santos *et al.* (2003) relataram em seus estudos que esse polímero tem características de solubilidade muito diferenciadas, dependendo do pH do meio em que se encontra, sendo possível formar filmes comestíveis com a simples adição de solventes.



Viabilidade econômica para extração e uso da quitosana

O maior mercado para os derivados de quitina é o da biomedicina, que está estimado em 1,25 bilhões de dólares por ano (Archer, 2001). O preço final dos materiais processados evidentemente flutua em função do grau de pureza, matéria-prima, processo de extração e fabricante, podendo variar de 10 a 1000 dólares o quilograma (Johnson, 2002).

Segundo a Academia Nacional Americana de Ciências (NAS, 1999), a quitosana e seus derivados de alta pureza, produzidos exclusivamente para uso médico, podem alcançar valores próximos a 4000 dólares o quilograma nos Estados Unidos. Já, para a quitina bruta, apropriadas para usos em purificação de água, podem atingir valores próximos a 20 dólares o quilograma.

Segundo Archer (2001), valores em até 50 libras esterlinas são praticados no Reino Unido para o grama de quitosana altamente purificada. Como a quitina é também um composto complexante de metais, há uma pequena, porém sólida demanda por esse polissacarídeo para usos em purificação de água.

Considerações Finais

Em virtude do crescimento da carcinicultura e da expansão da indústria de beneficiamento de crustáceos é de primordial importância diminuir o impacto ambiental decorrente do descarte dos resíduos gerados por estas indústrias. Dessa forma, a utilização da casca de camarão para produção de quitina e quitosana tornou-se uma alternativa de baixo custo para aproveitamento desses resíduos.

A quitosana pode ser usada como um valioso e seguro coadjuvante em tratamentos para a obesidade. Pois parece acentuar a perda de peso juntamente com a redução do colesterol sérico, através da excreção fecal.

Filmes comestíveis de quitosana têm refletido na atenção para novas pesquisas de materiais e agentes com propriedades preservativas e bactericidas naturais que possam ser convenientemente empregados como material para revestimento de alimentos.

O Brasil tem um grande potencial para ser um grande produtor e fornecedor de quitina e quitosana, em diferentes graus de pureza, podendo suprir parte do mercado, que hoje é essencialmente controlado pelo Japão e algumas poucas empresas multinacionais.



Referências

- Airoidi, C. (2008). A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, 31: 144-153.
- Assis, O.B.G. & Douglas, B. (2008). Processo Básico de Extração de Quitina e Produção de Quitosana a partir de Resíduos da Carcinicultura. Embrapa Instrumentação Agropecuária. *Revista Brasileira de Agrociência*, 14(1): 91-100.
- Assis, O.B.G. & Leoni, A.M. (2003). Filmes comestíveis de quitosana: Ação biofungicida sobre frutas fatiadas. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 30: 33.
- Assis, O.B.G. & Silva, V.L. (2003). Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. *Polímeros*, 13(4): 223.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O. & Gurny R. (2004). Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(1): 35-52.
- Bezerra, R.S., Santos, J.F., Paiva, P.M.G., Correia, M.T.S., Coelho, L.C.B.B., Vieira, V.L.A. & Carvalho Jr., L.B. (2001). Partial purification and characterization of thermostable trypsin from pyloric caeca of tambaqui (*Colossoma macropomum*). *J. Food Biochemistry*, 25: 199-210.
- Borgognoni, C.F., Polakiewicz B. & Pitombo R.N.M. (2006). Estabilidade de emulsões de d-limoneno em quitosana modificada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26(3): 502-508.
- Boyd, C.E. (2003). Guidelines for aquaculture effluent management at the farm levels. *Aquaculture*, 226:101-112.
- Byung, K.K., Shim, H.J., Sang-Mun, H. & Park, E.S. (2005). Chitin-based embolic materials in the renal artery of rabbits: Pathologic evaluation of an absorbable particulate agent. *Radiology*, 236: 151-158.
- Canella, K.M.N.C. & Garcia, R.B. (2001). Caracterização de quitosana por Cromatografia de Permeação em Gel-Influência do método de preparação e do solvente. *Química Nova*, 24(1): 13-17.
- Carranco, M.E., Calvo, C., Arellano, L., Pérez-Gil, F., Ávila, E. & Fuente, B. (2003). Inclusión de la harina de cabezas de camarón *Penaeus sp.* en raciones para gallinas ponedoras. efecto sobre la concentración de pigmento rojo de yema y calidad de huevo. *INCI*, 28(6): 328-333.
- Casariego, A., Souza, B.W.S., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., Cruz, L. & Díaz, R. (2008). Chitosan coating surface properties as affected by plasticizer, surfactant and polymer concentrations in relation to the surface properties of tomato and carrot. *Food Hydrocolloids*, 22: 1452-1459.
- Casariego, A., Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., Cruz, L., Díaz, R. & Vicente, A.A. (2009). Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23: 1895-1902.
- Cira, L.A., Huerta, S., Hall G.M. & Shirai, K. (2002). Pilot scale lactic acid fermentations of shrimp waste for chitin recovery. *Process Biochemistry*, 37: 1359-1366.
- Craveiro, A.A., Craveiro, A.C. & Queiroz, D.C. (2004). *Quitosana: a fibra do futuro*. Fortaleza: Parque de Desenvolvimento Tecnológico - Padetec, 2ª Ed.



- Craveiro, A.A., Fernandes, A.G., Andrade, C.H.S., Matos, F.J.A., Alencar, J.W. & Machado, M. I. L. (1981). *Óleos essenciais de plantas do nordeste*. [S.l.], Fortaleza: UFC.
- FAO - Food and Agriculture Organization the United Nations (2012). *The State of World Fisheries and Aquaculture*. Rome, Italy: FAO/UN.
- Freire, R.S., Pelegrini, R., Kubota, L.T. & Durán, N. (2000). Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23(4): 504-511.
- Gamzazade, A.I., Nasibov, S.M. & Rogozhin, S.V. (1997). Study of lipoprotein sorption by some sulfoderivatives of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 34: 381-384.
- Gingras, M., Paradis, I. & Berthod, F. (2003). Nerve regeneration in a collagen-chitosan tissue-engineered skin transplanted on nude mice. *Biomaterials*, 24(9): 1653-1661.
- Gómez-Estaca, J., López De Lacey, A., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C. & Montero, P. (2010). Biodegradable gelatine-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiology*, 27: 889-896.
- Gonçalves, A. A. (Org.) (2011). *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Atheneu.
- Guibal, E., Milot, C., Eterradosi, O., Gauffier, C. & Domard, A. (1999). Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *International Journal of Biological Macromolecules*, 24: 49-59.
- Guibal, E., Milot, C. & Roussy, J. (2000). Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using on chitosan. *Separation Science and Technology*, 35(7): 1021-1038.
- Guibal, E., Milot, C. & Tobin, M. J. (1998). Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37: 1454-1563.
- Guibal, E., Von Offenberg Sweeney, N., Zikan, M.C., Vicent, T. & Tobin, J.M. (2001). Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28: 401-408.
- Hennig, E.L. (2009). *Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe^{3+}* . Dissertação (Mestrado), Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande (RS), Brasil.
- Heu, M.S., Kim, J.S. & Shahidi, F. (2003). Components and nutritional quality of shrimp processing by-products. *Food Chemistry*, 82: 235-242.
- Hirano, S. (1989). *Chitin and Chitosan*. New York: Elsevier, p.37-43.
- Jaafari, K., Elmaleh, S., Coma, J. & Benkhouja, K. (2001). Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA*, 27(1): 9-13.
- Johnson, H.M. (2002). *Market Outlook in the International Fish & Seafood Sector Alternative Products/Uses and Food Safety Issues*. [S. l.]: H. M. Johnson and Associates. (Study No. 3).
- Khor, E. & Lim, L.Y. (2003). Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, 24(13): 2339-2349.



- Knorr, D. (1991). Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. *Food Technology*, 45(1): 114-123.
- Kumar, M.N.V.R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46: 1-27.
- Lia, J., Dua, Y., Yanga, J., Fenga, T., Lia, A. & Chen, P. (2005). Preparation and Characterization of low molecular weight chitosan and chito-oligomers by a commercial enzyme. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3): 441-448.
- Mathur, N.K. & Narang, K.C. (1990). Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, 67(11): 938-942.
- Mohan, C.O., Ravishankar, C.N., Lalitha, K.V. & Srinivasa Gopal, T.K. (2012). Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) during chilled storage. *Food Hydrocolloids*, 26: 167-174.
- Moura, C.M. (2008). *Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, FURG.
- Moura, C., Muszinski, P., Schmidt, C., Almeida J. & Pinto, L.A.A. (2006). Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. *Vetor*, 16: 37-45.
- Naczki, M., Williams, J., Brennan, K., Liyanapathirana, C. & Shahidi, F. (2004). Compositional characteristics of green crab (*Carcinus maenas*). *Food Chemistry*, 88(3): 429-434.
- NAS - The National Academy of Science. (1999). *Lighting the way: Knowledge assessment in Prince Edward Island*. Washington D.C.: National Academic.
- Nunes, M.L. (2011). *Farinha de pescado* (Capítulo 4.1 – p. 362-371). In: Gonçalves, A. A. (Ed.). *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Atheneu, 608 p.
- Oliveira, J.S. (2010). *Composição centesimal de fishburger elaborado a partir da farinha do resíduo do camarão*. V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPR.
- Park, S.Y., Marsh, K.S., & Rhim, J.W. (2002). Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal Food Science*: 67(1): 104-197.
- Peter, M.G. (1995). Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *Journal of Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry*, 32: 629-640.
- Piangchai, H. (1994). *A study on utilization of shrimp wastes products*. Thesis (Master) - Kasetsart University.
- Pinto, L.A.A. (2011). *Quitina e Quitosana obtidas de rejeitos de pescado e aplicações no tratamento de efluentes* (Capítulo 4.8 – p. 435-444). In: Gonçalves, A. A. (Ed.). *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Atheneu.
- Prentice-Hernández, C. (2011). *Extração de pigmentos carotenoides* (Capítulo 4.9 – p. 445-453). In: Gonçalves, A. A. (Ed.). *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Atheneu.



- Santos, J.E., Dockal, E.R., Campana Filho, S.P. & Cavalheiro, E.T.G. (2003). Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13(4): 242-249.
- Santos, M.C., Cirilo, A.T.O. & Nunes, M.L. (2011). Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “Saburica” (*Macrobrachium jelskii*, Miers, 1877). *Scientia Plena*, 7(9): 1-3.
- Schmuhl, R., Krieg, M.H. & Keizer, K. (2001). Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 27(1): 1-7.
- Silva, J.V., Gomes, C.E.F., Sales, P.V.G. & Mujica, P.Y.C. (2005). Caracterização físico-química e avaliação do rendimento do camarão (*Xithopenaeus kroyeri*). In: Simpósio Latino Americano de Ciências De Alimentos, 6., Campinas. *Anais...* Campinas: SLACA, CD Room.
- Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Ruiz, H.A., Martins, J.T., Casariego, A., Teixeira, J.A. & Vicente, A.A. (2010). Effect of chitosan-based coatings on the shelf life of salmon (*Salmo salar*). *J. Agric. Food Chemistry*, 58: 11456-11462.
- Tanada-Palmu P., Proença P.S.P., Trani F.A.P. & Grosso C.R.F. (2005). Recobrimento de sementes de brócolis e salsa com coberturas e filmes biodegradáveis. *Bragantia*, 64(2): 291-297.
- Trung, T.S., Thein-Han, W.W., Qui, N.T., Ng, C.H. & Stevens, W.F. (2006). Functional characteristics of shrimp chitosan and its membranes as affected by the degree of deacetylation. *Bioresource Technology*, 97(4): 659-663.
- Valenti, W.C., Kimpara, J.M. & Zajdband, A.D. (2010). Métodos para medir a sustentabilidade da aquicultura. *Panorama da Aquicultura*, 20: 28-33.
- Vasconcelos, M.M.M. & Silveira, V.M.M.A. (2004). Rendimento e composição química dos componentes estruturais do camarão branco, *Litopenaeus vannamei*, cultivado no município de Acaraú/CE. In: Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos; 19, 2004, Recife. *Anais...* Recife: SBCTA, CD ROM.
- Villen, R.A. (2001). *Tratamento biológico de efluentes*. In: Lima, U.A., Aquarone, E., Borzane, W. & Schmidell, W. Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher, v. 3.
- Weska, R.F., Moura, J.M., Batista, L.M., Rizzi, J. & Pinto, L.A.A. (2007). Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80(3): 749-753.