

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



BIOPOLÍMERO QUITINA: EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.

Sânia M. B. de Andrade^{1*}, Rasiah Ladchumananandasivam²

1* - UFRN-Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica /PPGEM, Campus Universitário, Av. Senador Salgado Filho- 3000, Lagoa Nova, Natal- RN 59078-970.

mestrsan@yahoo.com.br

2 - UFRN-Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica /PPGEM, Campus Universitário, Av. Senador Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, Natal, RN 59078-970.

Resumo: Os biopolímeros são materiais fabricados a partir de fontes renováveis, tais como: soja, milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina. A quitina é o biopolímero mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. A estrutura química da quitina é diferenciada pelo grupo hidroxila, da estrutura da celulose, localizado na posição C-2, que na quitina é substituído pelo grupo acetamida. O objetivo deste presente estudo foi desenvolver a quitina, a partir dos exoesqueletos de camarões *Litopenaeus vannamei*, que são descartados como lixo, causando poluições, problemas ambientais e assim obter melhor aproveitamento dessas matérias-primas. Além disso, mostra o processo de extração e desacetilação da quitosana. O processo de extração da quitina seguiu etapas de desproteíntização, desmineralização e desodorização. A quitina e a quitosana foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX) e as propriedades térmicas foram analisadas por análise termogravimétrica (TG/DTG).

Palavras-chave: *Quitina, quitosana, extração, morfologia.*

Biopolymer chitin: extraction and characterization.

Abstract: The biopolymers are materials made from renewable sources such as soybean, corn, cane sugar, cellulose and chitin. Chitin is the most abundant biopolymer found in nature, after cellulose. The chemical structure of chitin is distinguished by the hydroxyl group, of structure from cellulose, located at position C-2, which in the chitin is replaced by acetamine group. The objective of this study was to develop the chitin from exoskeletons of *Litopenaeus vannamei* shrimp, which are discarded as waste, causing pollutions, environmental problems and thus obtain better utilization of these raw materials. It also, show the extraction process and deacetylation of chitosan. The extraction of chitin followed steps of demineralization, desproteinization and deodorization. Chitin and chitosan were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and the thermals properties were analyzed by thermogravimetry (TG/DTG).

Keywords: *Chitin, chitosan, extraction, morphology.*

Introdução

Os biopolímeros são materiais fabricados a partir de fontes renováveis, tais como: soja, milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina. A quitina, principal componente do exoesqueleto duro de aproximadamente um milhão de artrópodes (insetos, siris, lagostas e caranguejos) [1] é comumente encontrada em cutículas de muitos invertebrados e nas paredes celulares da maioria dos fungos, leveduras e microrganismos [2]. É o biopolímero mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. A estrutura química da quitina é diferenciada pelo grupo hidroxila, da estrutura da celulose, localizado na posição C-2, que na quitina é substituído pelo grupo acetamida.

A quitina na Fig.1a e a quitosana na Fig. 1b são polímeros biodegradáveis, biocompatíveis e de baixa toxicidade. Estas propriedades possibilitam a aplicação destes polissacarídeos em diversas aplicações biotecnológicas, na qual a ausência de contaminantes e a elevada massa molar dos polímeros também constituem características de grande importância [3]. A quitosana é obtida pela desacetilação do grupo acetamida presente na estrutura da quitina.

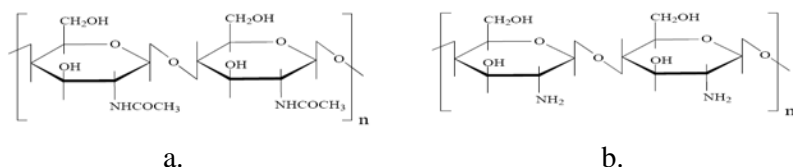


Figura 1a. Estrutura química da quitina

Figura 1b. Estrutura química da quitosana.

As aplicações podem ser em diversas áreas, como: agricultura, indústria de alimentos, indústria têxtil, indústria farmacêutica, desenvolvimento de cosméticos e biomateriais, tais como géis, filmes, membranas poliméricas e nanofibras [4].

O presente trabalho através dos resíduos de crustáceos (camarões-*Litopenaeus vannamei*) extraiu a quitina por meio das etapas de desmineralização, desproteinização e desodorização. Após tais etapas foi realizada a obtenção da quitosana. A mesma foi obtida a partir da desacetilação da quitina. As amostras obtidas de quitina e quitosana foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX) e as propriedades térmicas foram analisadas por análise termogravimétrica (TG/DTG).

Experimental

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram os exoesqueletos de crustáceos (camarões-*Litopenaeus vannamei*) para obtenção da quitina e quitosana, como mostra a Fig. 2a. As matérias-primas foram moídas em moinho de facas e peneiradas em granulometria de 48 mesh, Fig. 2b.

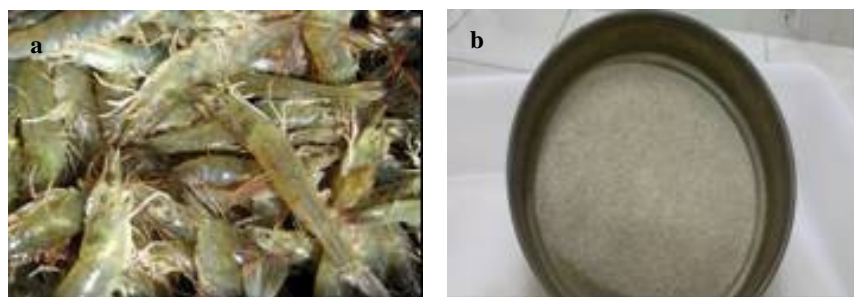


Figura 2a. Camarão-*Litopenaeus vannamei*

Figura 2b. Granulometria em 48 mesh.

Todos reagentes utilizados nessas etapas desse trabalho foram de grau analítico PA, Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagentes	Simbologia	Procedência
Hidróxido de sódio micropérolas P.A	NaOH	Vetec
Ácido clorídrico P.A	HCl	Quimex
Hipoclorito de sódio P.A	NaOCl	QM
Ácido acético glacial P.A	CH ₃ COOH	Vetec
Acetona propanona P.A	(CH ₃) ₂ CO	Vetec

O processo utilizado para extração da quitina a partir das carapaças de crustáceos foi semelhante ao processo utilizado por Soares (2003). A extração seguiu as etapas de pré-tratamento, desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem. Essas etapas foram realizadas no laboratório têxtil da UFRN/LABTEX. Na operação preliminar à obtenção da quitina, o pré-tratamento, teve como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles materiais vegetais, porções de tecidos e outros materiais que eventualmente pudessem acompanhar o resíduo. Ainda no pré-tratamento, incluiu a moagem seguida de peneiramento a fim de obter menor granulometria.

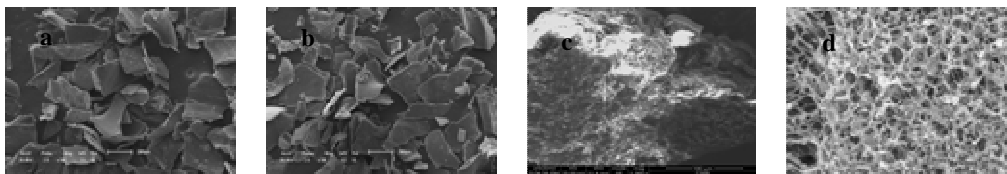
A etapa de desmineralização teve por objetivo reduzir o teor de cinzas dos crustáceos. Trabalhou-se nessa etapa com ácido clorídrico (HCl) 2,5% v/v. A etapa de desproteíntização teve a função de reduzir o teor de nitrogênio protéico e usou a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5% p/v sob agitação e lavagem até pH neutro. Na etapa de desodorização, a matéria-prima desproteíntizada foi colocada sob agitação e adicionou-se a solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) 0,36% v/v. O objetivo foi reduzir o odor do material e a retirada de pigmentos. Realizou-se a lavagem do material desodorizado com água para retirar o hipoclorito de sódio restante até pH neutro. Após a desodorização ocorreu a secagem da quitina úmida à temperatura de 80°C por quatro horas.

Para obter a quitosana realizou-se a desacetilação da quitina, a partir do material desodorizado com uso da solução de NaOH 45°Bé (42,3%). Essa reação ocorreu com agitação e aquecimento por duas horas. Ao término desse tempo foi realizada lavagem com água retirando o excesso do reagente. Em seguida, adicionou-se a solução de 1% ácido acético, obtendo a quitosana dissolvida, até pH aproximadamente 6,0. Precipitou-se a quitosana dissolvida em solução alcalina até pH de aproximadamente 12,5. Após neutralizou-se com ácido até pH 7,0. A secagem foi realizada em estufa e após dessecada até temperatura constante. Assim obteve-se a quitosana purificada.

Resultados e Discussão

As características morfológicas das amostras de quitina e quitosana foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As mesmas apresentaram estruturas similares com aspectos de várias partículas geometricamente irregulares, finas e frouxamente unidas, como as Figs. 3a e 3b. Além disso, também apresentaram superfície heterogênea.

As micrografias das amostras de quitosana mostraram ainda morfologias de superfícies bastante porosas, como observa-se nas Figs. 3c e 3d.



Figuras 3 a. Micrografias - Quitina em 50 X, b. Quitosana em 50 X, c. Quitosana em 1000 X, d. Quitosana em 1500 X.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro universal de raios-X, modelo Shimadzu XRD-6000, com radiação de Cu, potência 30 kV e corrente 30 mA. As amostras foram submetidas à varredura de 10 a 80°.

A quitina na Fig. 4a apresentou sinais mais resolvidos e em maior número do que observado na Fig. 4b da quitosana. O espectro da quitina presente na Fig. 4a mostrou vários picos cristalinos, sendo os mais intensos relativos às intensidades de (514) e (318) cps, correspondentes a $2\theta = 19.280^\circ$ e $2\theta = 31.900^\circ$ respectivamente. Na Fig. 4b o espectro da quitosana mostrou o pico cristalino relativo à intensidade de (1404) cps correspondente a $2\theta = 19.840^\circ$. Verificou-se ainda nesse difratograma que a quitosana apresentou uma estrutura semicristalina.

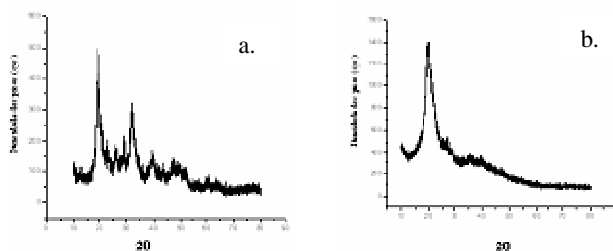


Figura 4. Difratogramas de raios-X de 10 a 80 ° (2 θ). a. Quitina de camarão *Litopenaeus vannamei* b. Quitosana de camarão *Litopenaeus vannamei*.

As curvas termogravimétricas foram obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar, no intervalo de temperatura de 25-700°C. As curvas TG das amostras foram obtidas para verificar o perfil da decomposição térmica e para determinar os intervalos de temperatura correspondente às percentagens de hidratação.

As Figs. 5a e 5b descrevem os perfis das decomposições térmicas das curvas TG/DTG das amostras de quitina e quitosana. O termograma da quitina na Fig. 5a observa-se dois estágios de decomposições, o primeiro ocorreu na faixa de 50-100°C e foi atribuído ao processo de desidratação do polímero. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 400-500°C e foi atribuído à degradação da estrutura sacarídea da molécula, incluindo a desidratação dos anéis sacarídeos e a polimerização e decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas da quitina.

No termograma da quitosana na Fig. 5b observa-se dois estágios de decomposições semelhantes aos encontrados na quitina, ocorrendo respectivamente nas faixas de 40-100°C e 400-500°C.

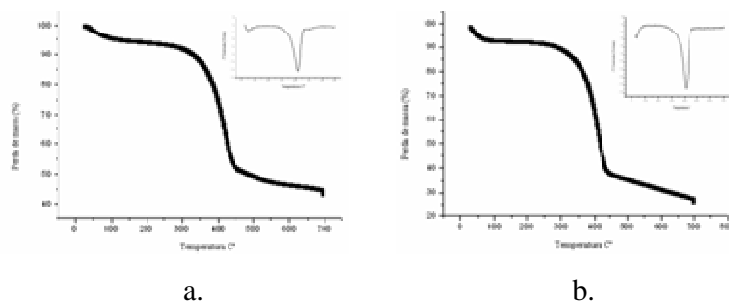


Figura 5a. Curvas de TG/DTG em quitina camarão *Litopenaeus vannamei* b. quitosana de camarão *Litopenaeus vannamei*.

Conclusões

O biopolímero quitina é uma excelente alternativa para evitar que os resíduos de crustáceos (camarões-*Litopenaeus vannamei*) causem poluições, problemas ambientais e assim, obter melhor aproveitamento dessas matérias-primas. O método de desacetilação da quitina mostrou-se eficaz podendo ser verificado nas análises realizadas e sendo confirmado através dos difratogramas de raios-X, principalmente o da quitosana. A quitosana apresentou uma estrutura semicristalina, pois a menor cristalinidade da quitosana pode explicar os resultados obtidos nas análises termogravimétricas. A mesma apresentou temperatura de máxima degradação mais baixa do que a quitina. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi importante para perceber a morfologia tanto da quitina e da quitosana como materiais de superfícies heterogêneas, destacando suas características de matérias quanto ao aspecto físico.

Agradecimentos

A Deus, a CAPES, ao PPGEM, ao CSIR e CTPETRO e FINEP/LIEM.

Referências Bibliográficas

1. A. L. Lehninger; D. L. Nelson. *Princípios de Bioquímica*. New York: Sarvier, 1995.
2. I.Tsigos; A. Martinou; V. Kafetzopoulos, *Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology*. Trends in Biotechnology, 2000,18, 305.
3. Percot, A; Viton, C; Domard, A. *Characterization of shrimp shell deproteinization*. *Biomacromolecules*, 2003, v.4, p. 1380-1385.
4. Tonhi, E., Plepis, A. M. G., 2002, “Quim. Nova”, pp. 25, 943.
5. Soares, N.M *et al.* Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. Revista Univap, São José dos Campos-SP, v.10, n°18, p.88-92, junho 2003.