



**CETESB**

**COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL**

DIRETORIA DE PESQUISA  
SUPERINTÊNCIA DE PESQUISA DE ÁGUA E RESÍDUOS

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA DE PESQUISA DE ÁGUA E RESÍDUOS Garcez  
Av. Prof. Fernando de Sá, 1.200 - F. 05 - Pinheiros  
0.480.000 - SÃO PAULO - SP

ESTUDO PRELIMINAR SOBRE OBTENÇÃO  
DE QUITINA A PARTIR DE RESÍDUOS  
DA INDUSTRIALIZAÇÃO DE CAMARÃO

MAIO/86

DIRETORIA DE PESQUISA

Prof. Samuel Murgel Branco

ASSISTENTE TÉCNICO-CIENTÍFICO

Prof. Aristides Almeida Rocha

ASSISTENTE ADMINISTRATIVO

Eng.<sup>a</sup> Neusa Monteiro de Arruda Juliano

SUPERINTENDÊNCIA DE PESQUISA DE ÁGUA E RESÍDUOS

Eng<sup>o</sup> Roberto E. B. Centurión

GERÊNCIA DE PESQUISA DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS E QUALIDADE DE ÁGUA

Eng<sup>o</sup> José Roberto Costa

= EQUIPE TÉCNICA

Eng<sup>o</sup> José Arnaldo Gomes

Quím. Helga Benhard de Souza

Aux. Lab. Eduardo Horle Barcellos

### NOTA DE REFERÊNCIA

Este trabalho foi desenvolvido na SPAR-Superintendência de Pesquisa de Água e Resíduos, tendo como unidade envolvida a GTRA Gerência de Pesquisa de Tratamento de Resíduos e Qualidade de Água, com recursos proveniente do DAEE-Departamento de Águas e Energia Elétrica.

Este estudo é parte integrante do projeto "Estudos de Sistemas Integrados de Tratamento e Reciclagem de Resíduos" constante do PPP/86 sob nº 070400.

ÍNDICE

	pag.
1. <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
2. <u>OBJETIVO</u> .....	5
3. <u>ESTUDO PRELIMINAR EM LABORATÓRIO</u> .....	6
3.1. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....	6
3.2. RESULTADOS OBTIDOS .....	6
4. <u>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</u> .....	7
5. <u>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	8

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

## 1. INTRODUÇÃO

A geração de resíduos na indústria alimentícia, cujo volume e características depende da matéria prima, processamento adotado, produto elaborado, etc. vêm através dos tempos se constituindo em sério problema tanto para as entidades responsáveis pelo controle de poluição como para os empresários do ramo, pois estes tipos de resíduos, em sua grande maioria, apresentam altas concentrações de matéria orgânica o que faz com que sejam tomadas medidas especiais com referência à destinação final de tais resíduos.

A recuperação de substâncias de interesse nutricional ou não, a partir de resíduos deste tipo de indústria, podem ser úteis na alimentação humana, animal ou outros propósitos e podem ainda baixar o custo de insumos principais, gerando receita adicional, além de diminuir problemas de poluição ambiental.

Por estes motivos, tais resíduos devem ser vistos sob outro enfoque, que não o de seu simples tratamento convencional, mas que resultem no seu aproveitamento total ou parcial, modificados ou não previamente, de modo a reduzir os inconvenientes de sua disposição.

A indústria da pesca, dentro do ramo alimentício, está agrupada entre as que geram grandes volumes de resíduos, constituindo-se um exemplo bastante típico a industrialização de crustáceos, pois seus resíduos atingem até 85% do peso inicial da espécie considerada. De um modo geral, a indústria da pesca no Brasil não aproveita racionalmente os resíduos de crustáceos.

Os resíduos oriundos da indústria da pesca podem ser lançados de volta ao mar, como uma forma de reciclagem, uma vez que servirão de alimento para os peixes e outros animais marinhos. Entretanto, esses lançamentos deverão ser criteriosamente efetuados de forma a não causarem problemas ambientais. Embora, essa forma de disposição possa ser adequada, dependendo apenas

fatores locais, existe a possibilidade do aproveitamento industrial de sub-produtos de interesse comercial, como por exemplo a quitina e a proteína..

Os resíduos sólidos de crustáceos são constituídos de partes dos animais convencionalmente não consumidas (cefalotórax, exoesqueleto, etc.) e restos de músculos e víceras, em quantidades variáveis, podendo ainda conter exemplares inteiros, mecanicamente danificados ou de tamanho inadequado para a comercializaço. Como decorrência, encontram-se presentes substâncias nutricionalmente interessantes, como proteínas por exemplo, e outras que não apresentam tais características, apesar de serem igualmente importantes, como é o caso da quitina, pigmentos carotenóides e carbonato de cálcio. Nos estudos realizados com resíduos de crustáceos, mereceram maior atenço a proteína e a quitina.

A farinha é a forma utilizada para o aproveitamento dos resíduos de crustáceos, destinada exclusivamente à alimentaço animal. Enquanto seus atributos nutricionais sugerem o referido emprego, o fator limitante continua sendo a grande proporço de exoesqueleto presente, responsável por altas quantidades de cálcio e quitina.

Vários estudos foram realizados com o objetivo de isolar ou recuperar a proteína de resíduos industriais sólidos de crustáceos, tendo em vista a ampliaço do potencial de aplicaço desses produtos, atravês de métodos que envolvam tratamentos químicos e físicos associados. Além de recuperaço e aproveitamento da proteína, foram efetuados diversos estudos semelhantes para a quitina existente neste tipo de resíduo.

A quitina é um polímero do monômero N-acetil-D-glicosamina, químicamente semelhante à celulose, estável resistente e degradável enzimaticamente por diferentes organismos, entre os quais o humano. É insolúvel em água, ácidos e álcalis diluídos e solúventes orgânicos comuns e solúvel em solventes especiais.

Como a celulose, a quitina pode ser quimicamente modificada, dando origem a diferentes derivados de interesse, como a quitosana (polímero de 2-deoxi-2-aminoglicose), originada da remoção de grupos acetila, representando o mais importante derivado da quitina. É uma poliamina alifática primária e comporta-se como um polieletrólito catiônico.

Em virtude da quitina ocorrer em abundância na natureza e de ser renovável, paralelamente à expectativa de conversão de resíduos de crustáceos num recurso útil, houve um crescente interesse na exploração de toda a sua potencialidade, provocando com isso um grande volume de trabalho publicado e o registro de várias patentes.

As propriedades da quitina e de seus derivados são de interesse para diferentes áreas de aplicação. Por exemplo, a capacidade de emulsificação e a habilidade em carrear corante, apresentadas pelas quitina microcristalina, quitina e quitosana, possibilita o emprego dos mesmos na tecnologia de alimentos.

Outra propriedade interessante é o fato que relaciona a quitina microcristalina e alquilglicosídeos do monômero N-acetil-D-Glicosamina com a intolerância à lactose e o aproveitamento do soro originado no fabrico de queijo, geralmente sub-utilizado em virtude do alto teor deste dissacarídeo. Foi possível adicionar o soro desidratado (20 a 30%) às rações de animais (frangos e ratos) sem a ocorrência de manifestações típicas de intolerância à lactose, desde que estivessem também presentes nestas rações o propil-N-acetil-D-glicosamina (1,2%) ou a quitina microcristalina (2%).

A utilização mais conhecida e divulgada para a quitina, é ainda na fabricação da quitosana. As aplicações sugeridas para a quitosana foram melhor estudadas, como pode ser observado na tabela a seguir, onde são relacionadas algumas aplicações em função de suas principais propriedades.

PROPRIEDADES
APLICAÇÕES

Alta densidade de carga e capacidade potencial de ligação (em relação à celulosas substituídas)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Troca iônica ou quelação (cromatografia);</li> <li>- Recuperação de metais de efluentes industriais;</li> <li>- Processo industrial de purificação de água para reciclagem, etc...;</li> </ul>
Formação de filmes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Membranas trocadoras de íons (eletrolise);</li> </ul>
Coagulação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratamento de água residual;</li> </ul>
Forte ligação com polímeros negativamente carregados	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aditivo para o papel (aumento de resistência);</li> <li>- Fixador de corante e liante (indústria têxtil);</li> <li>- Componente de invólucro de salsicha;</li> <li>- Adesivos</li> </ul>
Promotora de cicatrização; não trombogênica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratamento de ferimentos;</li> <li>- Adjuntos cirúrgicos</li> </ul>

## 2. OBJETIVOS

Efetuar estudos em laboratório visando demonstrar a viabilidade da obtenção de quitina a partir dos resíduos da industrialização do camarão. Inicialmente será efetuado um estudo preliminar, com o intuito de se definir a melhor metodologia a ser utilizada. Após esta definição, serão efetuados os ensaios de determinação das condições ótimas de extração de quitina.

### 3. ESTUDO PRELIMINAR EM LABORATÓRIO

#### 3.1. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Foram pesados 800 gramas de resíduos da limpeza do camarão (casca e cabeça) e homogeneizados em triturador com 1.600 ml de água, durante cinco (5) minutos. A seguir o homogeneizado foi passado por uma peneira de 0,177 mm<sup>2</sup> de malha, em seguida o resíduo assim obtido foi novamente triturado com 1.600 ml de água durante cinco minutos e passado através de uma peneira de 1 mm<sup>2</sup> de malha, restando na peneira o exoesqueleto. O exoesqueleto foi seco em dessecador durante 48 horas e pesado.

O material seco foi tratado com HCl 0,25 N, numa proporção sólido/líquido de 1:20, sob agitação magnética durante 2 horas, para promover a descalcificação do resíduo. O ácido e o cálcio solúvel foram removidos do resíduo por sucessivas lavagens com água e centrifugação.

O resíduo descalcificado foi tratado com hidróxido de sódio 0,25 N, numa proporção sólido/líquido de 1:10 em refluxo a 95°C durante duas (2) horas, para remover a proteína residual. A quitina isolada foi seca em dessecador a temperatura ambiente por 72 horas, e pesada.

#### 3.2. RESULTADOS OBTIDOS

Foram processados 800 g de resíduo (cabeças e cascas de camarão) e de acordo com o desenvolvimento experimental, obteve-se os seguintes resultados:

- massa de resíduo (cabeças e cascas utilizado ..... 800 g
- massa de exoesqueleto (quitina + CaCO<sub>3</sub> + resíduo de proteína) ..... 41,4695 g
- massa de quitina obtida ..... 7,2723 g

Não foram efetuados os ensaios de confirmação e de determinação da pureza do produto final obtido, esses ensaios deverão ser efetuados posteriormente, quando da realização dos ensaios definitivos, utilizando-se quantidades maiores de resíduos.

#### 4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a viabilidade de se obter quitina a partir de resíduos (casca e cabeças) da industrialização de camarão. Entretanto, deve-se ressaltar a necessidade de se efetuar estudos subsequentes, utilizando-se quantidades maiores de resíduos, a fim de se verificar com maior precisão o rendimento do processo, o consumo de reagentes, o tempo de extração, a pureza do produto final, etc.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, C.G. et al. Antarctic Krill (Euphausia superba) as a source of chitin and chitosan. In; MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan; 54-63. 1978.
  
- ASHFORD, N.A. et al. Industrial prospects for chitin and protein from shellfish wastes. A report on the First Marine Industries Business Strategy Program. Marine Industry Advisory Service. MIT Sea Grant Program. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, M.S., 99 pp. 1977.
  
- AUSTIN, P.R. Chitin: New facets of research. Science, Washinton, D.C. 212:749-753, 1981.
  
- AVERBACH, B.L. Film-forming capability of chitosan. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 199-209, 1978.
  
- BALASSA, L.L. & PRUDDEN, J.F. Applications of chitin and chitosan in wound-healing acceleration. In: MUZZARELLI, R. A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 296-305, 1978.
  
- BOUGH, W.A. Chitosan - a polymer from seafood waste, for use in treatment of food processing wastes and activated sludge. Process Biochem. London, 11(1):13-6, 1976.
  
- BOUGH, W.A. Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. J. Food Sci, Chicago, 40-297-301, 1975.

- BOUGH, W.A. & LANDES, D.R. Treatment of food-processing wastes with chitosan and nutritional evaluation of coagulated by-products. In; MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.P., ed., Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan; 218-30, 1978.
- CHACON, C.L.R. Preparação de um extrato protéico com sabor e aroma de camarão. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia de Alimentos. 1976. 78 p.
- DAVIS, G.K. Effects of high calcium intakes on the absorption of other nutrients. Fed. Proc., Washington, D.C., 18: 119-23, 1959.
- FINLEY, J.W. et al. Chill proofing beer with papain immobilized on chitin. Process Biochem., London, 14(7): 12-13, 1979.
- FOSTER, A.B. & WEBBER, J.M. CHITIN. Adv. Carbohydr. Chem., New York, 15: 371-93, 1960.
- GOTO, S. & SAWAMURA, T. Effect of excess calcium intake on absorption of nitrogen, fat, phosphorus and calcium in young rats. The use of organic calcium salt. J. Nutr. Sci. Vitaminol., Tokyo, 19: 355-60, 1973.
- GOTO, S. & SAWAMURA, T. Effect of excess calcium intakes on absorption of nitrogen, phosphorus and calcium. Nutr. Rep. Int., Los Altos, 7 (2): 103-111, 1973.
- GREEN, J.H. & MATTICK, J.F. Possible methods for the utilization or disposal of fishery solid wastes. J. Food Qual., Westport, 1(3):229-51, 1977.

- HAUER, H. The chelating properties of Kytex H chitosan. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 263-76, 1978.
- JOHNSON, E.L. & PENISTON, Q.P. Pollution abatement and by product recovery in the shellfish industry. Eng. Bul. Ext. Ser. Purdue Univ. Lafayette, (140): 497-513, 1971.
- KINCAID, R.L. Biological availability of zinc from inorganic sources with excess dietary calcium. J. Dairy Sci., Urbana, 62(7): 1081-5, 1979.
- KNORR, D. Dye binding properties of chitin and chitosan. J. Food Sci., Chicago, 48:36, 37, 41, 1983.
- KONDOS, A.C. Nutritional evaluation of six protein concentrates for the pig. Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb., Melbourne, 17(85):263-7, 1977.
- MASRI, M.S. et al. Insolubilizing enzymes with chitosan and chitosan-derived polymers. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 355-63, 1978.
- MASRI, M.S. & RANDALL, V.G. Chitosan and chitosan derivatives for removal toxic metallic ions from manufacturing-plant waste streams. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R. ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 277-87, 1978.
- MEYERS, S.P. & RUTLEDGE, J.E. Economic utilization of crustacean meals. Feedstuffs. Minneapolis, 43(43): 46, 1971.

- MEYERS, S.P. & RUTLEDGE, J.E. Utilization of economically-valuable byproducts from shrimp processing industry. In: WORTHEN, L.R., ed. Proceedings of the 3rd Conference on Food-Drugs from the Sea: 75-85, 1973.
- MUZZARELLI, R.A.A. Modified chitosans and their chromatographic performances. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R. ed., Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 335-47, 1978.
- NAGYVARY, J.J. et al. The hypolipidemic activity of chitosan and other polysaccharides in rats. Nutr. Rep. Int., Los Altos, 20(5): 677-84, 1979.
- PAGE, R.K. et al. Calcium toxicosis in broiler chicks. Avian Dis., College Station, 23(4):1055-9, 1979.
- RUTHERFORD III, F.A. & AUSTIN, P.R. Marine Chitin properties and solvents. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 182-92, 1978.
- RUTLEDGE, J.E. Decalcification of crustacean meals. J. Agric. Food Chem., Washington, D.C. 19(2):236-7, 1971.
- SAKAGUCHI, T. et al. Adsorption of uranium by chitin phosphate. Agric. Biol. Chem., Tokyo, 45(10):2191-5, 1981.
- SHANE, S.M. et al. Avian nephrosis associated with high dietary calcium. Fed. Proc., Washington, D.C. 27(2): 312, 1968.
- SIMPSON, K.L. The recovery of protein and pigments from shrimp and crab meals and their use in salmonid pigmentation. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R. ed., Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 253-62, 1978.
- SUGANO, M. et al. A novel use of chitosan as a hypocholesterolemic agent in rats. Am. J. Clin. Nutr., Bethesda, 33(4): 787-793, 1980.

- SYNOWIECKI, J. et al. Immobilization of amylases on krill Chitin. Food Chem. Barking, 8 (4):239-46, 1982.
- SYNOWIECKI, J. et al. Immobilization of enzymes on krill Chitin activated by formaldehyde. Biotechnol. Bioeng., New York, 24(8): 1871-6, 1982.
- SYNOWIECKI, J. et al. The activity of immobilized enzymes on different krill chitin preparations. Biotechnol. Bioeng. New York, 23(10):2211-5, 1981.
- TAKEDA, M. Use of chitin powder as adsorbent in thin-layer chromatography. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R., ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 355-63, 1978.
- TENUTA FILHO, A. & ZUCAS. S.M. Cefalotórax de camarão-rosa. I. Valor nutricional da proteína de sua farinha. Bol. Inst. Oceanogr., São Paulo, 30(1):41-7, 1981.
- THURSTON, C.E. & MacMASTER, P.P. The Carbonate content of some fish and shellfish meals. J. Assoc, Off. Agric. Chem., Washington, D.C., 42(4): 699-702, 1959.
- YAKU, F. & KOSHIJIMA, T. Chitosan-metal complexes and their functions. In: MUZZARELLI, R.A.A. & PARISER, E.R. ed. Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan: 386-405, 1978.