

PROCESSO BÁSICO DE EXTRAÇÃO DE QUITINAS E PRODUÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE RESÍDUOS DA CARNICULTURA

BASIC PROCESS FOR CHITIN EXTRACTION AND CHITOSAN PRODUCTION FROM CARCINICULTURE WASTES

Odilio B. G. Assis e Douglas de Britto

RESUMO

O objetivo desse trabalho é o de apresentar um processo simples, porém eficiente para a extração de quitina de resíduos de camarões e sua posterior transformação em quitosana. Os descartes da carnicultura são superiores a 40% do peso do animal, sendo que aproximadamente 30% dessa massa descartada podem ser recuperadas na forma de quitina. A quitina e a quitosana são biopolímeros de alto valor agregado e de potencial de aplicações na área médica, em alimentos e em meio ambiente. A extração de quitina envolve as etapas de desmineralização, desproteínação e despigmentação e subsequente desacetilação para transformação em quitosana. O processo aqui apresentado resulta em 24% de recuperação de quitina em massa e valores superiores a 80% desses transformados em quitosana. Análises por técnicas espectroscópicas (Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de H^1 (RMN- H^1); Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} de sólido (RMN- H^{13})) e da viscosidade permitem caracterizar as variações estruturais da quitina e a quitosana extraídas, assim como o grau de acetilação e massa molar média.

ABSTRACT

The aim of this paper is to present a simple though efficient process for the extraction of chitin from shrimp wastes and subsequent transformation into chitosan. The wastes from the creation of shrimp farmed (carciniculture) are superior to 40% of the animal weight, where 30% of these wastes could be recovered as chitin. Chitin and chitosan are biopolymers with high aggregated value and with large potential for application in medical, food and environmental field. The chitin extraction involves the demineralization, deproteinization and the depigmentation steps and the desacetylation reaction to transform chitin into chitosan. Analysis by spectroscopic techniques (Infrared spectroscopy (FTIR); H^1 Magnetic Nuclear Resonance and C^{13} Solid Magnetic Nuclear Resonance (RMN- H^{13})) and viscosity allow the characterization of chitin and

chitosan structural variations, medium molar mass and degrees of acetylation.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o 8º produtor mundial de camarão em cativeiro com 60% de sua produção voltada para o mercado externo (SILVEIRA E ROCZANSKI, 2005), o que já representa um terço da pauta total de exportação de pescados brasileiros. O cultivo de camarão de água doce em cativeiro teve início no Brasil da década de 1970, contudo, somente recentemente ocorreu a profissionalização da produção e da mão de obra empregada nas chamadas Fazendas de Camarões (VALENTI, 1998).

Segundo SAMPAIO E COSTA, 2003, a carnicultura tem forte impacto social-econômico regional, gerando, principalmente na região nordeste do Brasil, um equivalente a 1,89 empregos diretos por hectare somados a 1,86 empregos indiretos ou induzidos, igualmente por hectare. Em números absolutos, estima-se que a cultura do camarão criou em 2001, 31.875 empregos diretos e indiretos e, para 2003, eram contabilizados em torno de 56.250 o total de empregados no ramo (LIMA, 2003). Esses valores traduzem em uma taxa de geração de empregos superior ao observado para a cana de açúcar (LIMA, 2003), que historicamente é uma das tradicionais culturas empregadoras da região nordeste. A carnicultura nordestina responde por 90 a 95% da produção nacional, que em 2004 chegou a 75.000 toneladas segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC, 2005), e conta com um imenso potencial de expansão em função de áreas disponíveis, além de temperatura e ecossistema privilegiados (LIMA, 2003; SILVEIRA & ROCZANSKI, 2005).

Embrapa Instrumentação Agropecuária, C. P. 741, 13560-970 – São Carlos, S.P.,

(Recebido para Publicação em 12/12/2006, Aprovado em 29/07/2008)

R. Bras. Agrociência, Pelotas, v.14, n.1, p.91-100, jan-mar, 2008

ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura. Como grande parte desta produção é exportada, os camarões são comercializados descascados e descabeçados. Os resíduos e sobras dessa limpeza (retirada de partes não comestíveis como cefalotórax, segmentos abdominais e caudas, além de porções de carne retida), representam segundo PIANGCHAI, 1994, aproximadamente 47% do peso total do animal. SCORVO FILHO, 2004, afirma que os resíduos gerados na industrialização do pescado no Brasil podem chegar a quase 60% da matéria-prima bruta. Ou seja, teríamos só no Brasil, algo em torno de 35 mil toneladas de rejeitos anuais, considerando apenas o processamento de camarões.

Embora a composição varie com a espécie e com a sazonalidade, pode-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, (GREEN & KRAMER, 1984; JOHNSON & PENISTON, 1982; PETER, 1995). Parte desses rejeitos tem sido triturados e transformados em farelos para enriquecimento de ração animal (CARRANCO et al., 2003), muitas vezes retornando aos próprios tanques de cultivo de camarões (FANIMO et al. 2000). 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 em torno de 120.000 toneladas/ano de resíduos da indústria pesqueira passíveis de reaproveitamento são descartados. O importante a ser observado é que a quitina, um biopolímero de grande valor tecnológico, constitui em aproximadamente um terço do total desses rejeitos. A quitina é um polissacarídeo versátil e precursor da quitosana que tem sido indicada como um polímero de potencial aplicação em áreas como alimentos, medicina, agricultura e meio-ambiente (BRINE et al., 1992).

Este trabalho apresenta uma seqüência básica e simplificada, em escala laboratorial, mas passível de escalonamento, empregada para extração de quitina e subsequente conversão em quitosana, a partir de descartes da camicultura. A possibilidade do uso de pequena fração desses resíduos para a produção de quitina, geraria um produto de crescente interesse econômico, com valor agregado superior ao do próprio camarão.

A quitina é um polissacarídeo com configuração fibrosa que apresenta grupos acetoamidos cuja desacetilação conduz a uma nova estrutura denominada

quitosana. Ambos os polímeros assemelham-se quimicamente embora, possuam características físico-químicas bastante peculiares. A quitina foi inicialmente isolada por BRACONNOT em 1811 a partir de fungos, e industrialmente, começou a ser produzida a partir de 1970 no Japão, fazendo uso de resíduos da indústria pesqueira (HIRANO, 1996), material que ainda é a maior fonte fornecedora de matéria-prima. Dados apresentados por GATES em 1991, apontavam uma extração superior a 300 toneladas/ano de quitina no Japão.

A quitina tem função estrutural fundamental nos exoesqueletos, cutículas e paredes celulares dos organismos nos quais ocorre (AUSTIN et al. 1981), 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). É um polímero cristalino de cadeia linear formado por unidades de N-acetil-2-amino-2-dioxi-D-glicopirranose, interligadas por unidades glicosídicas (1→4) glucosamina com massa molecular entre 1 a 2 x 10⁶ daltons. A estrutura química da quitina é semelhante à da celulose, diferenciando pelo tipo de agrupamento do carbono 2 no anel de piranose, (Fig. 1). Este polímero é biodegradável, não-tóxico, insolúvel em água, e apresenta alta biocompatibilidade. Sua despolimerização ocorre na presença de altas temperaturas ou por reação em ácidos minerais fortes.

Internacionalmente, a quitina tem sido extraída, além de caranguejos, lagostas e lulas, principalmente de camarões marítimos da espécie Pacific Shrimp, gênero *Pandalus borealis*, (KNORR, 1991). No Brasil, estudos têm demonstrado boa quantidade de quitina no cefalotórax de camarões de água salgada, do gênero *Panulirus argus* (camarão-rosa) (TANUTA & ZUCAS, 1985) e do de água doce *Macrobrachium rosenbergii* (BATTISTI & CAMPANA-FILHO, 2001).

O termo quitosana não se refere a um único composto, mas a uma família de co-polímeros com várias frações de unidades acetiladas com estrutura β -(1→4)-2-amino-2-deoxi-D-glucose (ou D-glucosamina). A quitosana é obtida via desacetilação da quitina, na presença de meio alcalino, resultando em um polímero que possui no carbono 2 uma amina primária (-NH₂), o que faz que a quitosana e a quitina tenham características distintas. A quitosana é solúvel na maioria dos ácidos orgânicos embora insolúveis em soluções com pH superiores a 6,5.

A quitosana tem 60% ou mais de unidades

desacetiladas, sendo caracterizada como uma fibra branca ou com tendência a um tom tirante a amarelo ou a castanho suave. PETER, 1995, estabelece um critério simples de solubilidade para a rápida distinção entre quitina e quitosana: quando o polímero possui alto teor de grupos N-acetil ($\geq 40\%$) ele é normalmente insolúvel, sendo assim classificado como quitina. Quando esses grupos representam menos que 40% da estrutura polimérica, o polissacarídeo passa a ser solúvel em solução ácida diluída, sendo assim classificado como quitosana.

A quitina de exoesqueletos de vários crustáceos, como caranguejos e camarões, está fortemente associada a proteínas, material inorgânico, pigmentos e lipídios. Assim, a extração desta quitina é descrita como um processo essencialmente de desproteínização (remoção de proteínas) e desmineralização (retirada de minerais, principalmente o CaCO_3) e em alguns processos, descolorização ou despigmentação (retirada da astaxantina), que é conseguida com banhos em acetona (SHAHIDI & SYNOWIECKIT, 1991). Varias seqüências e diferentes procedimentos de extração têm sido descritos, mas não havendo um processamento padronizado adotado, embora seja sabido que as características finais do material são fortemente afetadas pelas condições empregadas ao longo da extração (NO & MEYERS, 1997).

Para eliminar as proteínas pode se utilizar soluções aquosas alcalinas como NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , NaHSO_4 , CaHSO_3 , entre outros. Geralmente o hidróxido de sódio diluído (1-10%) sob temperatura elevada (60-120 °C) é o reagente mais empregado (NO & MEYERS, 1995, CANELLA & GARCIA, 2001).

A desmineralização pode ser realizada através do tratamento do material já desproteínado com vários tipos de ácidos como HCl , HNO_3 , H_2SO_4 e ácido acético ou fórmico, sendo o ácido clorídrico diluído (normalmente em concentrações inferiores a 10%) o mais utilizado. Pode-se assumir a desmineralização como uma reação simples entre o ácido e o carbonato de cálcio do tipo (para a reação com HCl):



A transformação da quitina em quitosana se dá, como comentado, através da desacetilação, que pode ser obtida pela reação de hidrólise dos grupos acetila da estrutura da quitina por reação em meio básico, normalmente por meio de soluções altamente concentradas (40-50%) de hidróxido de sódio ou de potássio em temperaturas da ordem de 100° C (NO & MEYERS, 1995), sendo este método conhecido como desacetilação heterogênea. Em contrapartida, existe também o método homogêneo, no qual a quitina é dissolvida em dimetilacetamida e cloreto de lítio e a reação também ocorre em meio alcalino. Quitosanas obtidas por desacetilações homogêneas e heterogêneas possuem propriedades diferentes, tais como solubilidade, habilidade em complexar metais, cristalinidade, etc. As características da quitosana, obtida por desacetilação heterogênea, bem como a extensão da desacetilação, são governadas pela concentração do álcali, temperatura e tempo de reação. Quanto mais severas essas reações, maiores serão as degradações introduzidas no polímero (OTTØY, et al, 1996).

A quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, principalmente em engenharia, biotecnologia e medicina. As indicações mais comuns são seu emprego como meio complexante de íons metálicos (GUIBAL et al. 1995), para a formação de coberturas comestíveis com ação antifúngica e bactericida (ASSIS & PESSOA, 2004), como elemento básico para a confecção de matrizes de liberação controlada de drogas (ATCHE et al. 2000) e fartamente divulgado, embora ainda que controverso (PITTLER et al. 1999), como um agente ativo no emagrecimento humano por sua interação com gorduras e estruturas afins (*fatter trapper*) (KANAUCHI et al. 1995), entre outras dezenas de possíveis aplicações sugeridas a esse material.

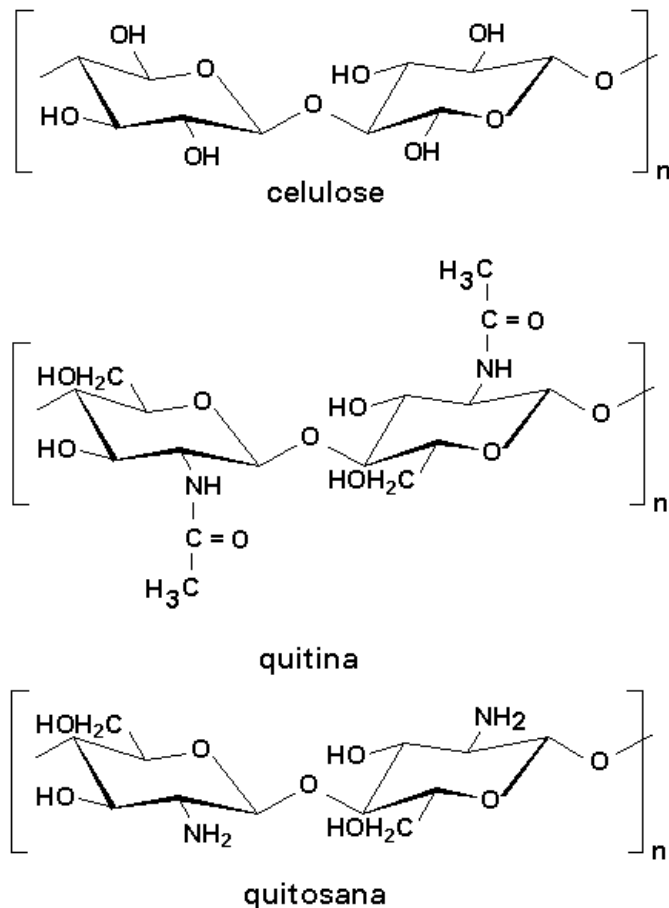


FIG1. Representação esquemática da estrutura primária da celulose, quitina e da quitosana, sendo n o grau de polimerização.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação da matéria-prima

A matéria prima empregada para a extração de quitinas foram exoesqueletos diversos de camarões de água doce do gênero *Macrobrachium*, gentilmente cedidos pelo Centro de Aqüicultura da UNESP, Jaboticabal, SP. Lotes de aproximadamente 200g de exoesqueletos, que compreendem os quelípodos, abdomens e cefalotórax, foram manualmente lavados para retirada de resíduos de carne, ovas, etc, e levados à fervura em água a 100 °C por cerca de 2 horas, mantendo-se o nível de água constante. Após, a fervura os exoesqueletos foram secos em estufa (temperatura próxima a 30°C) por 24 horas. O material seco foi mecanicamente moído e peneirado em partículas de dimensões não superiores a 0,5 mm.

Desmineralização

A desmineralização se deu pela adição de 1 litro de solução aquosa de HCl 1M, em cerca de 140 g do material seco e moído. A mistura foi mantida na temperatura ambiente, sob agitação para uma melhor interação com o material por 2 horas. O pó desmineralizado foi filtrado e lavado com água corrente até a neutralidade do filtrado, seguido de nova secagem em estufa (30°C).

Desproteínação

A desproteínação foi conduzida por suspensão do material desmineralizado seco em 1 litro de solução aquosa de NaOH a 15% (v/m). Nesta etapa a mistura foi aquecida a 65°C para acelerar a reação e mantida sob agitação por 3 horas. Em seguida, este material foi filtrado e lavado em água corrente até a neutralidade do filtrado. Seguiu-se nova secagem, conforme descrita no item anterior.

ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura
Despigmentação

A despigmentação foi realizada em um extrator do tipo Soxhlet, em etanol por 30 minutos, obtendo, assim, a quitina. Todos os meios reativos foram obtidos da Aldrich Chemical Company, Inc.

Transformação da quitina em quitosana

A reação de transformação da quitina em quitosana se deu em solução aquosa de NaOH a 40%(v/v) e 0,5g de NaBH₄. A mistura foi aquecida a 115°C e mantida sob agitação constante por 6 horas. O material foi filtrado e lavado abundantemente com água corrente até a neutralidade do filtrado, seguida de lavagem com metanol e secagem a temperatura ambiente.

Caracterização da quitina e da quitosana

A eficiência do processo foi avaliada através da medida da variação de massa nas diversas etapas do processamento. A quitina e quitosana resultantes foram caracterizadas por técnicas de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de H¹ (RMN-H¹), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de C¹³ de sólido (RMN-H¹³) e viscosidade.

Espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Paragon 1000, foi usado para análises no infravermelho no modo transmitância. O espectro de ¹H NMR foi obtido em Espectrômetro Bruker AC200, operado a 200MHz na temperatura de 80° C. Para as análises as amostras foram dissolvidas em D₂O/HCl (100/1 v/v) na concentração de 10g L⁻¹. Os parâmetros para a aquisição do espectro de NMR foram: pulso de 90°, correspondente a pulso com largura de 8,2 µm; LB=0.3Hz; NS=16. Os graus médios de acetilação foram determinados a partir do espectro de ¹H NMR conforme metodologia descrita em BRITTO & CAMPANA-FILHO, 2004. Medidas de CP-MAS ¹³C NMR em estado sólido foram conduzidas em espectrômetro Varian Unity Inova 400 operado a 400

MHz. O tempo de contado foi de 1 ms e aquisições em 51,2 ms com reciclagem a cada 4 s. Uma amostragem típica de 2000 varreduras foi conduzida em cada medida.

A viscosidade específica foi avaliada em Viscosímetro AVS-350 da Schott-Geräte, termoestabilizado a 25°C ± 0.01°C. O viscosímetro foi acoplado a uma bureta automática (Schott-Geräte), para diluições em série em tampão ácido acético (0,3 mol dm⁻³) e acetato de sódio (0,2 mol dm⁻³). Para as medidas de viscosidade, a quitosana foi dissolvida em 50 mg de solução tampão, seguido por filtração positiva em membrana de abertura 0,45 µm (Millipore).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a variação, em massa, a partir da matéria-prima inicial (rejeitos), nas diferentes etapas do processamento adotado neste trabalho. O rendimento de quitina em 24% da massa inicial aproximase a concentração de quitina assumida como constituinte nos exoesqueletos do camarão, apresentada na literatura como em torno de a 30% (JOHNSON & PENISTON, 1982; MATHUR & NARAG, 1990; PETER, 1995).

Como a reação de desacetilação da quitina é mais agressiva em função da alta alcalinidade e da temperatura empregada, o resultado desta etapa igualase a 20% da massa inicial utilizada, contudo correspondendo a 83% do total de quitina transformada em quitosana. Esses rendimentos são rigorosamente similares aos obtidos por ACOSTA et al., 1993 para extração a partir de camarões *Panaeus caramote* e dos apresentados por Battisti, 2002, obtidos de *Macrobrachium rosenbergii*, em processo similar de extração. São, contudo, valores superiores ao apresentado por TENUTA FILHO, 1983, que recupera em torno de 14% de quitina de resíduos de camarão-rosa (*Panaeus brasiliensis*), para uma seqüência de extração mais complexa, ou para os 10% de rendimento apresentados por BEANEY et al., 2004, para o volume de quitina extraída processamento da quitosana a partir de camarões da espécie *Nephrops norvegicus*, por técnicas de fermentação.

Tabela 1. Variação média de massa e de rendimentos para a extração de quitina e transformação em quitosana.

Etapas	Varição de massa(g)	Rendimento(%)
Matéria-prima	100	-
Quitina	24	24
Quitosana	20	83

Evidentemente, a condição ideal para um processamento com máxima eficiência seria reações na temperatura ambiente, sabe-se contudo, que a temperatura desempenha papel fundamental, principalmente na desproteínação da quitina, etapa na qual um aumento da quantidade de proteína removida é conseguida com a elevação da temperatura (PERCOT et al, 2003). A desacetilação é igualmente facilitada para temperaturas acima de 100° C. Em princípio, a desproteínação e a desacetilação em temperatura ambiente é teoricamente possível embora não eficaz. O processo nessas condições seria extremamente lento.

Espectros de FTIR típicos da quitina extraída e quitosana processada são mostrados na Figura 2. A diferença entre estes dois materiais pode ser notada na região de 3000 a 3600 cm^{-1} , em que ocorre a superposição das bandas de estiramento de OH e NH.

No espectro da quitina vêem-se duas bandas em cerca de 3200 e 3450 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao grupo NH de amida e às ligações de hidrogênio envolvendo os grupos amida, as quais desaparecem completamente no espectro da quitosana. Este comportamento é esperado, pois na desacetilação da quitina grande parte dos grupos amida é transformada em grupos amina. Outra evidência também muito clara pode ser vista na região de 1500 a 1700 cm^{-1} , em que podem ser vistas as bandas de deformação angular de C=O (1650 cm^{-1}) e N-H (1550 cm^{-1}). No espectro da quitina as intensidades destas bandas são praticamente iguais, enquanto que na quitosana a banda de C=O diminuiu razoavelmente de intensidade, comprovando a desacetilação da quitina.

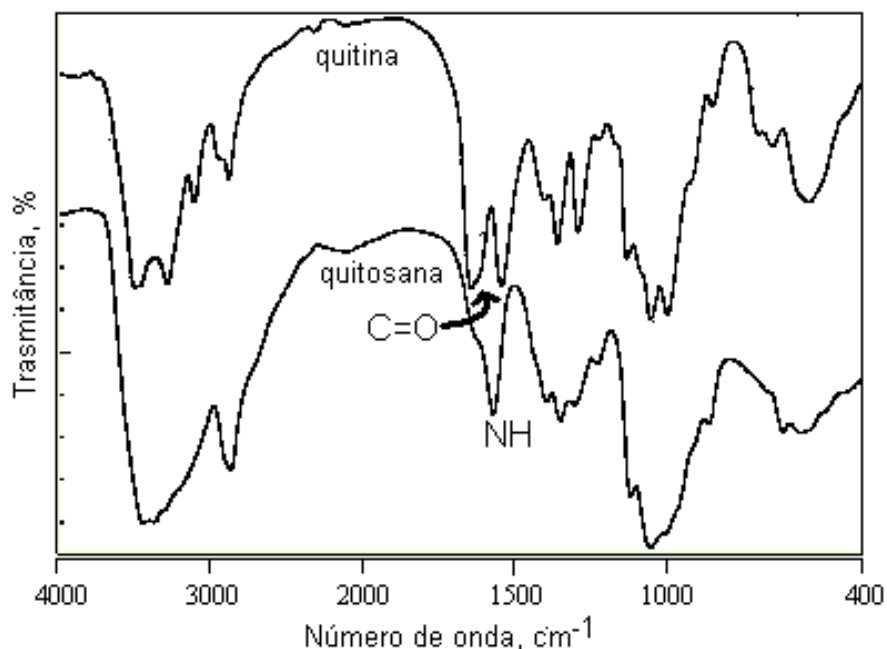


Figura 2. Espectros típicos de FTIR para a quitina e quitosana

Uma melhor caracterização da transformação da quitina em quitosana é conseguida comparando-se as varreduras por RMN- ^{13}C (Figura 3). A quitina e a

quitosana, por serem materiais sólidos, apresentam picos bem definidos que possibilitam uma plena identificação das alterações ocorridas na estrutura polimérica. No

ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura. No espectro da quitina nota-se um pico muito intenso em cerca de 24 ppm que corresponde ao carbono da metila presente no grupo acetamida. Após a desacetilação este sinal desaparece completamente, como pode ser notado no espectro da quitosana. Outro pico no espectro de

RMN- C^{13} que mostra também o sucesso da desacetilação é o referente ao carbono da carbonila, que pode ser visto em torno de 175 ppm. No espectro da quitosana este sinal não é visível, comprovando, assim, a desacetilação da quitina.

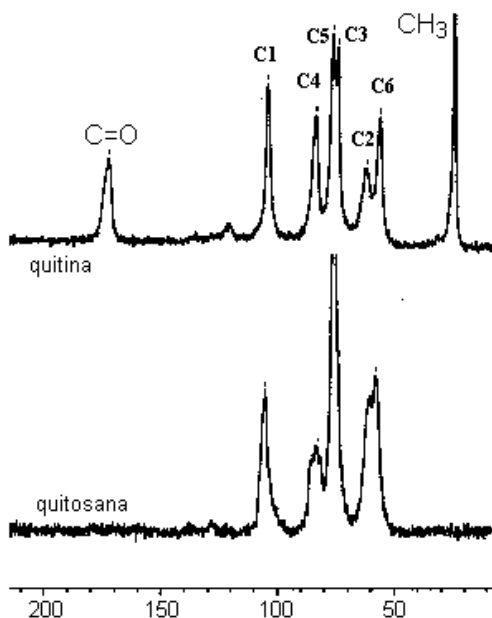


Figura 3. Espectros típicos de RMN- C^{13} de sólido para a quitina e quitosana.

O grau médio de acetilação da quitosana por sua vez é calculado a partir da área sobre o pico localizado em 2 ppm no espectro resultante da espectroscopia de RMN- H^1 (Figura 4), que é relativo aos hidrogênios do grupo CH_3 , e a área sobre o pico em 3 ppm, relativo ao hidrogênio ligado ao carbono 2 da unidade de glicopirranose. Assim, o valor médio do grau

de acetilação calculado em aproximadamente 10%. Isto indica que em média cerca de 10% do total de grupos NH permaneceram na forma de acetamida e 90% estão na forma de amina. Cabe ressaltar que devido à insolubilidade da quitina nos solventes deuterados disponíveis, não é possível obter o espectro da quitina por esta técnica.

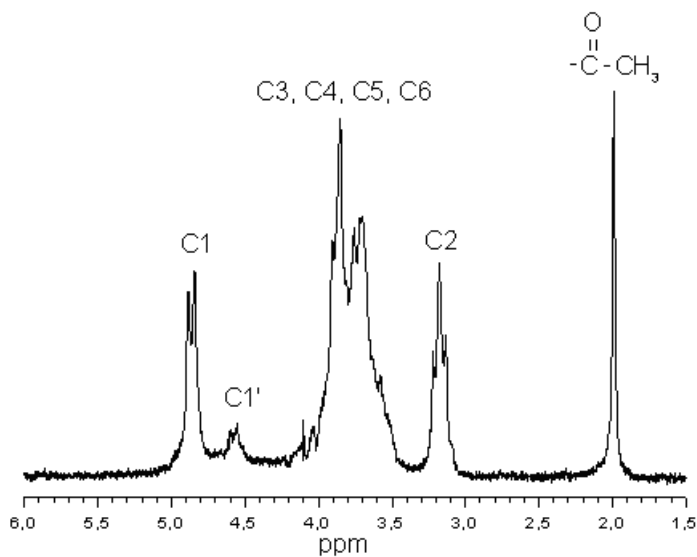


Figura 4. Espectro típico de RMN- H^1 da quitosana.

ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura

O estudo viscosimétrico é igualmente uma técnica importante que permite a determinação indireta da massa molar viscosimétrica de polissacarídeos. Da mesma forma, devido à sua insolubilidade, há certa dificuldade em avaliar o comportamento viscosimétrico da quitina justamente pelo fato de não se encontrar um solvente adequado. No entanto, o comportamento viscosimétrico da quitosana é bastante estudado (DESBRIÈRES et al., 2000; CURTI & CAMPANA FILHO, 2006). Assim, é possível classificar diferentes amostras de quitosana em alta, média e baixa massa molar a partir dos dados viscosimétricos. Para a quitosana em questão, o valor da massa molar viscosimétrica ficou em torno de 200.000, sendo assim classificada como material de média massa molar.

CONCLUSÕES

Embora os processos de extração de quitina e sua transformação em quitosana não possam ser consideravelmente simplificados e demandam o consumo de reagentes e de fontes de aquecimento, resultando em um produto final com certo custo agregado, há, como comentado, um mercado potencial e em expansão para os derivados de quitina.

O processo aqui apresentado, para a extração da quitina e sua transformação em quitosana, está entre os mais simples se comparado aos da literatura, e ainda assim houve uma minimização dos procedimentos como o emprego de menor volume de reagentes por massa bruta e o uso de água corrente simples, sem detrimento significativo na fração extraída ou nas características dos produtos finais, como caracterizados pelas técnicas espectroscópicas. Este processo pode ser adequado como uma alternativa para uma produção de quitosana de custo ou qualidade inferior, visando usos menos nobres, ou como material de repasse para purificações futuras de interesses específicos.

O maior mercado atual para os derivados de quitina é o do setor biomédico, 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), quitosana e seus derivados de alta pureza, produzidos exclusivamente para uso médico, podem

alcançar valores próximos a 4000 dólares o quilograma nos Estados Unidos. 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. Segundo a NAS (1999), quitinas brutas, apropriadas para usos em purificação de água, podem atingir valores próximos a 20 dólares o quilograma. Independentes das flutuações de preço do mercado, 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 atual, que hoje é essencialmente controlado pelo Japão e algumas poucas empresas de ação multinacionais como a Aldrich e a Fluka.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq, FAPESP, IQSC-USP e ao Centro de Aqüicultura da UNESP, de Jaboticabal, SP.

REFERÊNCIAS

- ABCC - Associação Brasileira dos Criadores de Camarão. **Censo da Carcinicultura Nacional 2004**. Disponível em: <<http://www.abccam.com.br/TABELAS%20CENSO%20SIT E>>. Acesso em: 02 maio 2006.
- ASSIS, O. B. G.; PESSOA, J. D. C. Preparation of Thin Films of Chitosan for use as edible coatings to Inhibit fungal growth on sliced fruits. **Brazilian Journal of food Science and technology**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 17-22, 2004.
- ARCHER, M.; WATSON, R.; DENTON, J. W. **Fish Waste Production in the United Kingdom: The Quantities Produced and Opportunities for Better Utilisation**. Edinburgh: The Sea Fish Industry Authority, 2001. 57 p. (Seafish Report Number SR537).
- ATCHE, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. PEDROSA, R. C. Controlled release of eosin impregnated in microspheres of chitosan/poly(acrylic acid) copolymer- Polímeros. **Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, p. 116, 2000.
- AUSTIN, P. R.; BRINE, C. J.; CASTLE, J. E.; ZIKAKIS, J. P. Chitin: New facets of research. **Science**, Washington DC, v. 15; n. 212, p. 749-53, 1981.

- ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura
 BATTISTI, M. V. ; CAMPANA FILHO, S. P. . Obtenção e caracterização de quitina e quitosana a partir de *M. rosenbergii*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Granado/RS. **Anais...** São Carlos: ABPol, 2001. p. 1504-1507.
- BATTISTI, M. V. **Obtenção e caracterização de quitina e quitosana de *Macrobrachium rosenbergii***. 2002. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- BEANEY, P.; LIZARDI-MENDOZA, J.; HEALY, M. Comparison of chitins produced by chemical and bioprocessing methods. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Oxford, v. 80, n. 2, p. 145–150, 2004.
- BRINE, C. J.; SANDFORD, P. A.; ZIKAKIS, J. P. **Advances in Chitin and Chitosan**. London: Elsevier Applied Science, 1992. 685 p.
- BRITTO, D.; CAMPANA FILHO, S. P. A kinetic study on the thermal degradation of N,N,N-trimethylchitosan. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 84, p. 353-361, 2004.
- CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.
- CARRANCO, M. E.; CALVO, C.; ARELLANO, L.; Pérez-Gil, F.; Ávila, E.; Fuente, B. 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. **Interciencia : Una Revista De Ciencia Y Tecnologia Para El Desarrollo**, Caracas, v. 28, no. 6, p. 328-333, 2003.
- CURTI, E.; CAMPANA FILHO, S. P. Viscosity behavior of chitosan and N,N,N-trimethylchitosan chloride salts in acid-free aqueous solution. **Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry**, Salisbury, v. 43, p. 1-18, 2006.
- DESBRIÈRES, J.; SIGNINI, R. E.; CAMPANA FILHO, S. P. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 43, p. 351-357, 2000.
- FANIMO, A. O.; ODUGUWA, O. O.; ONIFADE, A. O.; OLUTUNDE, T. O. Protein quality of shrimp waste meal. **Bioresource Technology**, Essex, v. 72, n. 2, p. 185-188, 2000.
- GATES, K. W. Waste Reduction, Water Conservation, and Recovery of Seafood By-Products. **Marine Technology Society Journal**, Washington, v. 25, n. 1, p. 44-51, 1991.
- GUIBAL, E.; JANSSON-CHARRIER, M.; SAUCEDO, I.; Le CLOIREC, P. Enhance of metal ion sorption performances of chitosan: Effect of structure on the diffusion properties. **Langmuir**, Washington, v. 11, p. 591-598, 1995.
- GREEN, J.H.; KRAMER, A. **Food Processing Waste Management**. Westport, CT: AVI publishing, 1984. p. 214.
- HIRANO, S. Chitin biotechnology applications. **Biotechnology Annual Review**, v. 2, p. 237-258, 1996.
- JOHNSON, H. M. **Market Outlook in the International Fish & Seafood Sector Alternative Products/Uses and Food Safety Issues**. [S. I.]: H. M. Johnson and Associates, 2002. 36 p. (Study No. 3).
- JOHNSON, E. L.; PENISTON, Q. P. Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan production. In: MARTIN, R. E.; FLICK, G. J.; HEBARD, C. E.; WARD, D. R. **Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products**. Westport, CT: AVI Publishing, 1982. pp. 474.
- KANAUCHI, O.; DEUCHI, K.; IMASATO, Y. Mechanism for the inhibition of fat digestion by Chitosan. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, Tokyo, v. 59, n. 5, p. 786, 1995.
- KNORR, D. Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. **Food Technology**, Chicago, v. 45, no. 1, pp. 114-123, 1991.
- MATHUR, N. K.; NARAG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharide from marine animals. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.
- NAS - The National Academy of Science. **Lighting the way: Knowledge assessment in Prince Edward Island**. Washington D.C.: National Academic, 1999. 111 p.
- NO, H. K.; MEYERS, S. P. Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan - **A Review**. **Journal of aquatic food product technology**, Binghamton, v. 4, n. 2, p. 27-52, 1995.
- OTTØY, M. H.; VÅRUM, K. M.; CHRISTENSEN, B. E.; ANTHONSEN, M. T. W.; SMIDØRED, O. Preparative and analytical size-exclusion chromatography of chitosans. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 31, p. 253-261, 1996.
- PERCOT, A.; VITON, C.; DOMARD, A. Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells. **Biomacromolecules**, Washington, v. 4, p. 12-18, 2003.

- ASSIS et al. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da camicultura
PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. **Journal Of Macromolecular Science. Pure And Applied Chemistry**, New York, v. 32, p. 629-640, 1995.
- PIANGCHAI, H. 1994. 121 f. **A study on utilization of shrimp wastes products**. Thesis (Master) - Kasetsart University.
- PITTLER, M. H.; ABBOT, N. C.; HARKNESS, E. F.; ERNST, E. Randomized, double-blind trial of chitosan for body weight reduction. **European Journal Of Clinical Nutrition**, London, v. 53, n. 5, p. 379-381, 1999.
- SAMPAIO, Y. S. B.; COSTA, E. F. Job generation - shrimp farming growth provides employment in Brazil's Northeast. **Global Aquaculture Advocate**, California, v. 6, n. 5, p. 90-92, 2003.
- SCORVO FILHO, J. D. **O agronegócio da aqüicultura: perspectivas e tendências**. Brasília, DF:[s. n.], 2004.
Disponível em: <[http://www.pesca.sp.gov.br/arquivos/O_agroneg%C3%B3cio da aquicultura.doc](http://www.pesca.sp.gov.br/arquivos/O_agroneg%C3%B3cio_da_aquicultura.doc)>. Acesso em: 15 maio 2006. Texto apresentado no Zootec 2004 – Zootecnia e o Agronegócio. Brasília, 28 a 31 de maio de 2004.
- SHAHIDI, F.; SYNOWIECKIT, J. Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoectes opilio*) and Shrimp (*Pandalus borealis*) Processing Discards. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, Easton, v. 39, p. 1527-1532, 1991.
- SILVEIRA F. S.; ROCZANSKI, M. Desempenho da pesca e da aqüicultura In: **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2004 – 2005**. Florianópolis: Epagri/Cepa. Secretaria de Estado e Desenvolvimento Rural e da Agricultura, 2005. p. 255-262.
- TENUTA FILHO, A.; ZUCAS, S. M. Cefalotórax de camarão-rosa. IV- Recuperação e avaliação química da proteína. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 5, n. 2, p. 78-85, 1985.
- TENUTA FILHO, A. **Caracterização nutricional e funcional da proteína recuperada de cefalotórax de camarão-rosa e estudo do aproveitamento do produto residual**. 1983. 79 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- VALENTI, W. C. Carcinicultura de água doce no Brasil: mitos, realidade e perspectivas. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DE AQUICULTURA, 1.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AQUICULTURA, 10.; SIMPÓSIO