



# Consumo e custo energético do processo de produção de quitina para remoção de azul de metileno

Consumption and energy cost of the chitin production for removal of methylene blue

I. M. Otto<sup>1</sup>; G. P. Schoeler<sup>1</sup>; M. L. G. Vieira<sup>2</sup>; M. S. Quadro<sup>1</sup>; S. Pieniz<sup>1</sup>; R. Andrezza<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 96010-020, Pelotas-RS, Brasil

<sup>2</sup>Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 96203-900, Rio Grande-RS, Brasil

\*robsonandrezza@yahoo.com.br

(Recebido em 13 de novembro de 2021; aceito em 27 de abril de 2022)

A quitina vem sendo obtida de resíduos de camarão para aplicação na área ambiental. No entanto, torna-se difícil estimar o consumo e custo energético do processo de produção da quitina devido à variedade de metodologias empregadas para tal finalidade. Neste sentido, este estudo selecionou duas das metodologias mais citadas, e as utilizou como referência para a obtenção de quitina através de quatro tratamentos. Nos quais realizou-se alterações nos equipamentos utilizados, e fez-se quantificações do consumo e custo energético por equipamento e processo. As quitinas obtidas foram quantificadas com relação ao rendimento do processo, e testadas como material adsorvente de corante sintético. O tratamento (T4) em que a quitina foi obtida a temperatura ambiente, com uso do Jar Test e apenas duas etapas de secagem do material merece destaque como um possível processo de obtenção de quitina. Este possibilitou um rendimento maior que 20%, e um percentual de remoção de contaminantes em torno de 60%, ao mesmo tempo que possui o menor consumo, em torno de 25 kWh, e custo energético, aproximadamente R\$ 14,2, para obtenção de uma quitina com a qualidade exigida para a aplicação como descontaminante de águas, e potencial utilização na produção de quitosana, um adsorvente muito mais eficiente para a adsorção.

Palavras-chave: transformação do resíduo, camarão, valorização do resíduo.

Chitin has been obtained from shrimp residues for application in the environmental area. However, it is difficult to estimate the consumption of energy and its cost for chitin production due to the variety of methodologies used. Thus, this study selected two of the most cited methodologies, and used them as reference for obtaining chitin through four different treatments. Each change made in the equipment used, it was quantified the energy consumption and cost per equipment and process. The chitins produced were quantified in relation to process yield, and the product was tested as adsorbent of synthetic dye. The treatment (T4), chitin was obtained at room temperature, using Jar Test for agitation and only two drying steps of the material deserves to be highlighted as a possible process of obtaining chitin. This allowed a high yield (greater than 20%) and a greater percentage of removal of contaminant (around 60%), while having the lowest consumption (around 25 kWh) and energy cost (around R\$ 14.2) for the process of obtaining a chitin with the quality required for the application for synthetic dye.

Key words: waste transformation, shrimp, waste valorization.

## 1. INTRODUÇÃO

A atividade da pesca de camarão é uma das mais lucrativas dentro da cadeia de produção pesqueira, onde representa alto faturamento dentre todos os tipos de pescado. Contudo, a grande quantidade de resíduo desse segmento é potencialmente poluidora devido sua alta carga orgânica [1]. Além disso, o exoesqueleto quando tirado do camarão representa entre 35 e 50% do peso bruto do camarão, acaba sendo considerado um resíduo sólido [2]. A quitina que é o segundo polissacarídeo mais abundante no mundo [3], está presente na estrutura e camada protetora dos camarões, principalmente no exoesqueleto, e de outros seres vivos como fungos, algas, leveduras, microrganismos, insetos, siris, lagostas, lulas e caranguejos [4, 5].

A quitina é uma cadeia linear formada por unidades de N-acetil-2-dioxi-D-glicopirranose que são interligadas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Ela tem características de insolubilidade em água e em grande quantidade de solventes orgânicos [6], que abrange sua aplicabilidade industrial

e biomédica [7, 8] devido à ausência da toxicidade, alta biodegradabilidade e biocompatibilidade [4, 9].

Dependendo da matéria-prima, há uma diferença na concentração de quitina em relação à composição total do exoesqueleto destas fontes de obtenção. No caso dos camarões, o percentual que varia de 14 a 30% de quitina em resíduos secos [2, 10, 11]. Porém, para que essa concentração de quitina esteja disponível para diferentes usos, são necessárias diversas operações que envolvem processos químicos [9, 12, 13, 14] ou biológicos [11,15].

Pesquisas relatam diferenças entre a quitina obtida no processo químico, as quais são atribuídas a fatores relacionados tanto com processo, matéria prima, espécie e tamanho [16, 17, 18] quanto à sazonalidade e poluição onde o crustáceo se encontra [19]. Desta forma, observa-se que a produção de quitina possui características que atribuem complexidade de produção. Esses cuidados para garantir a qualidade da quitina encarecem o valor final do produto, podendo ser comercializada por valores que vão de 9 a 18 reais a grama, relacionado do seu grau de pureza [20]. Todavia, nem todas as pesquisas avaliam os investimentos na produção de quitina e quitosana [21].

O mercado de produção de quitina prevê um aumento de valor de 12,7% desse produto de 2017 para 2027, requerido principalmente pela indústria de medicamentos, tratamento de água e agroquímica [22]. Japão e Estados Unidos são os maiores produtores de quitina no mundo [23]. Contudo, há uma variação regional na produção por se tratar de um resíduo diretamente ligado à indústria pesqueira.

O vasto interesse na produção destes produtos está associado ao grande potencial de aplicação em diversas áreas [15]. Na biotecnologia, a aplicação de quitina e quitosana pode ser atribuída as suas propriedades bactericidas, fungicidas e cicatrizantes [8]. Na utilização ambiental, o potencial de remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes, como metais e corantes, atenta para o uso desse biopolímero de fonte renovável e de baixo custo, quando comparado com o carvão ativado comercial [7, 24, 25].

A grande aplicação de corantes pelas indústrias de alimentos, de papel e têxtil, e juntamente com as dificuldades operacionais de remoção destes contaminantes em efluentes, corrobora para o desenvolvimento e emprego de adsorventes de baixo custo e com alta eficiência [26]. Uma vez que o contato de seres vivos em altas concentrações de corantes, como o azul de metileno, pode acelerar a frequência cardíaca, necrosar tecidos e reduzir a entrada de luz em corpos hídricos, reduzindo a fotossíntese [27, 28, 29].

Soluções de caráter sustentável que englobem a utilização de resíduos para a utilização ambiental torna-se atrativo visto a multidisciplinaridade e o impacto positivo nas vias econômica, social e ambiental, tornando-se sustentável. Nesse sentido, técnicas de processamento destes resíduos garantem o correto manejo e gerenciamento para que o produto tenha caráter valioso e de utilidade, como os biopolímeros [6]. O desenvolvimento global no âmbito da sustentabilidade ainda é um desafio, principalmente com foco do reaproveitamento de resíduos que está ligado a processos em que a cultura do desperdício ainda é muito presente [30].

Ao considerar as características que afetam a produção da quitina e quitosana, assim como seu potencial uso na área ambiental, e a verificação dos investimentos na produção, este trabalho tem como objetivo realizar alterações no processo de obtenção de quitina a fim de avaliar o seu impacto sobre rendimento, consumo energético e custo do processo, além da aplicabilidade para remoção do corante azul de metileno.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima foi composta por resíduos de camarão, oriundos dos meses de fevereiro e março de 2016, período de safra do camarão no processo produtivo da pesca na Colônia de Pescadores Z3, localizada no município de Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil. Os resíduos foram coletados e acondicionados em caixas térmicas até o Laboratório de Química Ambiental da Universidade Federal de Pelotas, onde foram imediatamente separados, acondicionados e congelados. Todos os tratamentos utilizaram reagentes de grau analítico PA.

## 2.1 Obtenção da quitina

A seleção das metodologias de extração de quitina foi realizada a partir dos estudos de acesso aberto mais citados na literatura, e que obtiveram quitina exclusivamente do exoesqueleto do camarão.

As metodologias selecionadas são descritas nos estudos de Moura et al. (2006) [12] e Assis e Britto (2008) [13]. Estas serviram como referência para a obtenção de quitina através de quatro tratamentos, nos quais se realizou alterações em algumas das etapas que compõe cada operação do processo de obtenção da quitina, composto pelas operações sequenciais de pré-tratamento, desmineralização, desproteíntização e desodorização. Os tratamentos estão detalhados na Tabela 1.

O primeiro tratamento (T1) realizado é o que possui o maior número de etapas dentro de cada operação. Salienta-se que neste tratamento houve secagem da matéria-prima ao final de cada operação realizada.

Na operação de pré-tratamento foram realizadas as etapas de cocção da matéria-prima em autoclave na temperatura de 127°C por 3h, seguida de secagem em estufa a 50°C por 24h, e fragmentação em liquidificador.

Na operação de desmineralização, o material pré-tratado foi adicionado à solução de HCl a 2,5% v/v, e mantido sob aquecimento indireto em banho termostaticado a 50°C por 2h, com agitação manual realizada a cada 10 min. Posteriormente foi lavado até pH neutro, seguido por secagem em estufa a 50°C por 24h.

Na operação de desproteíntização, o material desmineralizado e seco foi adicionado de solução de NaOH a 5,0% p/v, e mantido sob aquecimento indireto em banho termostaticado a 50°C por 2h, com agitação manual realizada a cada 10 min. Posteriormente, o substrato foi lavado até atingir pH neutro, seguido por secagem em estufa a 50°C por 24h.

Na operação de desodorização, o material desproteíntizado e seco foi adicionado de solução de NaClO a 0,36% v/v, e mantido a temperatura ambiente por 3h, com agitação manual realizada a cada 10 min. Posteriormente foi lavado até pH neutro, seguido por secagem em estufa a 50°C por 24h.

O segundo tratamento (T2) realizado é o que possui o menor número de etapas dentro de cada operação. Sendo a operação de pré-tratamento foi composta apenas pela lavagem da matéria-prima. Além disso, as operações de desmineralização e desproteíntização são realizadas em temperatura ambiente, exceto pela etapa de secagem realizado em estufa a 50°C por 24h. Neste tratamento, suprimiu-se a operação de desodorização.

Operação	Etapas	Moura et al. (2006)	Assis; Britto (2008)	Tratamento 1*	Tratamento 2*	Tratamento 3*	Tratamento 4*
<b>PT</b>	Lavagem	Água corrente	Manual	Manual	Manual	Manual	Manual
	Cocção	NA	100°C por 2h	127 a 130°C por 3h	NA	127 a 130°C por 3h	127 a 130°C por 3h
	Secagem	NA	Estufa a 30°C por 24h	Estufa a 50°C por 24h	NA	Estufa a 50°C por 24h	Estufa a 50°C por 24h
	Moagem	NA	menores que 0,5 mm	Sim, liquidificador	NA	Sim, liquidificador	Sim, liquidificador
<b>DM</b>	Agitação	HCl 2,5% v/v em Temp. ambiente por 2h	HCl 1M em Temp. ambiente por 2h	HCl 2,5% v/v, em banho term. na Temp. de 50°C por 2h	HCl 2,5% v/v, em Temp. ambiente por 2h	HCl 2,5% v/v em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h	HCl 2,5% v/v em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h
	Lavagem	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro
	Secagem	NA	Estufa a 30°C 24h	Estufa a 50°C 24h	NA	NA	NA
<b>DP</b>	Agitação	NaOH 5,0% p/v em Temp. ambiente por 2h	NaOH 15,0% p/v na Temp. de 65°C por 3h	NaOH 5,0% p/v, em banho term. na Temp. de 50°C por 2h	NaOH 5,0% p/v, em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h	NaOH 15,0% p/v, em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h	NaOH 15,0% p/v, em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h
	Lavagem	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro
	Secagem	NA	Estufa a 30°C 24h	Estufa a 50°C 24h	NA	Estufa a 50°C 24h	NA
<b>DS</b>	Agitação	NaClO 0,36% v/v em Temp. ambiente por 3h	Realizado em Soxhlet com Etanol por 30 min	NaClO 0,36% v/v, na Temp. ambiente por 3h	NA	NaClO 1,2% v/v, em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h	NaClO 0,5% v/v, em Jar Test a 120 rpm, na Temp. ambiente por 1h
	Lavagem	Até pH neutro	Até pH neutro	Até pH neutro	NA	Até pH neutro	Até pH neutro
	Secagem	80°C 4h	Estufa a 30°C 24h	Estufa a 50°C 24h	Estufa a 50°C 24h	Estufa a 50°C 24h	Estufa a 50°C 24h
	Moagem	NA	NA	NA	Sim, liquidificador	NA	NA

Pré-tratamento (PT), Desmineralização (DM), Desproteínização (DP), Desodorização (DS), etapa não aplicada (NA) e adaptado (\*).

No terceiro tratamento (T3) o processo de obtenção da quitina foi semelhante ao T1. No entanto, as operações de desmineralização, desproteíntização e desodorização foram realizadas em um Jar Test com agitação constante de 120 rpm durante 1h, sob temperatura ambiente. Além disso, a concentração dos reagentes NaOH e NaClO foi triplicada, empregando-se solução de NaOH a 15,0% p/v na desproteíntização, e solução de NaClO a 1,20% v/v na desodorização. Cabe salientar ainda que houve a supressão da etapa de secagem após a desmineralização do material, sendo encaminhado diretamente para a desproteíntização.

O quarto tratamento (T4) teve um processo de obtenção de quitina semelhante ao realizado em T3. Neste tratamento buscou-se eliminar duas etapas de secagem, as que vinham após a desproteíntização e após a desodorização.

## 2.2 Consumo energético do processo de obtenção de quitina

Para avaliar o consumo energético do processo de obtenção de quitina foram utilizadas as informações técnicas dos equipamentos. Estas informações foram obtidas através da ficha técnica ou no site do fabricante do equipamento (Tabela 2).

*Tabela 2: Detalhamento dos equipamentos utilizados nos tratamentos deste estudo.*

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>	<b>Potência (W)</b>
Autoclave	Autoclave vertical	Stermax	1000
Banho termostatizado	NI 1245	Nova Instruments	1000
Estufa	Mod. 1	Brasdonto	470
Jar Test	218-6	Nova ética	100

O consumo de energia (kWh) de cada equipamento foi calculado através da Equação 1. Na qual, P é a potência do equipamento (kW) e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo de uso (h).

$$\text{Consumo} = P \times \Delta t \quad (1)$$

Levando-se em consideração as tarifas de energia elétrica baixa tensão, em quilowatt-hora, da Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE), o valor do kWh para classe Industrial na modalidade convencional de R\$ 0,548970, conforme tarifas vigentes a partir de 22/11/2020 e Resolução Homologatória Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) nº 2.798/2020. Desta forma, pode-se estimar o custo de cada equipamento dentro do processo de obtenção de quitina, bem como o custo de todo o processo (Equação 2).

$$\text{Custo} = \text{Consumo} \times \text{tarifa} \quad (2)$$

## 2.3 Rendimento do processo de obtenção de quitina

O rendimento do processo de obtenção de quitina foi avaliado através da relação entre a massa seca de resíduos ( $m_i$ ) no início do processo, e a massa seca de quitina ( $m_f$ ) obtida ao final do processo (Equação 3). A massa inicial de resíduos de camarão utilizada nos processos foram 100 g. A matéria-prima apresentou  $75 \pm 1\%$  de umidade.

$$\text{Rendimento} = \frac{m_f}{m_i} 100 \quad (3)$$

## 2.4 Aplicação da quitina na descontaminação de água

A quitina obtida através dos tratamentos deste estudo foi aplicada como adsorvente a fim de verificar seu potencial na descontaminação de águas diretamente. Para os testes de adsorção

procedeu-se experimentos em batelada de acordo com o descrito nas metodologias apresentadas por Wang et al. (2011) [31] e Auta e Hameed (2014) [32].

O contaminante escolhido como adsorbato foi o corante sintético azul de metileno, que apresenta massa molar de 319,85 g/L. A concentração inicial ( $C_0$ ) da solução de azul de metileno utilizada para os testes foi de 20 mg/L. A concentração final ( $C_e$ ) foi obtida através de análise da solução remanescente em espectrofotômetro UV a  $\lambda=665$  nm. A massa de adsorvente utilizada foi de 1,0 g de quitina por repetição.

O percentual de remoção do corante R (%) foi calculado através da Equação 4, na qual  $C_0$ (mg/L) e  $C_e$ (mg/L) são as concentrações inicial e de equilíbrio do corante na fase líquida (mg/L), respectivamente.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (4)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos de obtenção de quitina foram avaliados quanto ao número de etapas em cada operação, equipamentos utilizados e a influência do uso de calor sobre o consumo energético. Foram realizados quatro processos de obtenção de quitina (T1 a T4) a fim de verificar o consumo energético, custo de produção e o potencial de aplicação da quitina para remoção de contaminantes de ambientes aquáticos ou efluentes.

A Figura 1 apresenta as transformações desde o resíduo de camarão até a quitina produzida através do Tratamento 4. Observa-se que a quitina (D) apresentou forma de pó de cor amarela clara, esta característica é fundamental para a aplicação como descontaminante, pois quanto menor a granulometria maior será a área superficial específica para adsorver os contaminantes. Além disso, a granulometria influencia diretamente na etapa de desacetilização que compõe a obtenção de quitosana.

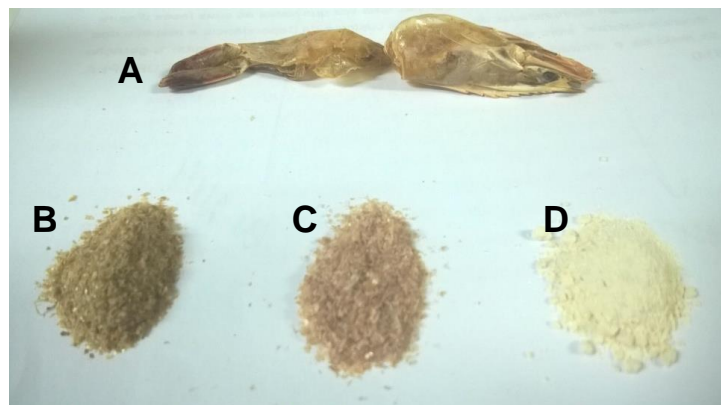


Figura 1: Matéria-prima, produtos intermediários e produto final do processo de obtenção de quitina (A) camarão bruto; (B) produto desmineralizado; (C) produto desproteinizado; (D) quitina.

O tratamento T1 aproxima-se da metodologia descrita por Assis e Britto (2008) [13], e teve como característica a execução de um maior número de etapas. O ponto de diferenciação deste para os demais tratamentos reside na utilização de temperatura durante as etapas de desmineralização (DM) e desproteinização (DP). Com isso, estando a matéria-prima exposta a temperatura de 50°C pode-se utilizar baixas concentrações das soluções ácidas e básicas, sendo estas de HCl 2,5% v/v e NaOH 5% v/v.

A utilização de temperatura na etapa de DP é apontada como essencial para a desproteinização completa da quitina [33], além disso, o uso de temperatura na DP é fundamental. Contudo nas demais etapas “para um processamento com máxima eficiência seria utilizado reações em temperatura ambiente” [13]. Corroborando com esses autores, no que tange a etapa de DP, ao considerarmos a cinética química, sabe-se que a elevação da temperatura acelera as reações [34].

O tratamento T2 foi o com menor número de etapas executadas. O processo de obtenção da quitina foi realizado a temperatura ambiente, sendo a secagem e moagem realizadas após a operação de desodorização. Este tratamento se aproximou mais da metodologia descrita por Moura et al. (2006) [12]. Desta forma, se a quitina obtida pelo tratamento T2 se equiparada ao tratamento T1 quando aplicada como descontaminante, isto pode sinalizar uma economia no seu processo de obtenção da quitina, uma vez que não seria necessário o uso de calor nas operações.

Os tratamentos T3 e T4 assemelharam-se a metodologia descrita por Assis e Britto (2008) [13], e tiveram como característica a substituição do banho termostático pelo Jar Test. Sendo assim, as etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização foram realizadas a temperatura ambiente. Como forma de compensação, utilizou-se uma maior concentração de NaOH 15% na etapa de desproteínização. Além disso, procurou-se eliminar algumas etapas de secagem durante o processo (em T3 na operação de desmineralizado, e em T4, nas operações de desmineralização e desproteínização).

Outro fator importante foi a agitação das soluções. Nos tratamentos T1 e T2 a agitação foi manual, com periodicidade de 10 em 10 minutos. Nos demais tratamentos, a agitação foi mecânica, através do Jar Test a 120 rpm. Neste caso, a agitação tem por objetivo melhorar a interação do resíduo de camarão com as soluções químicas [13].

Em relação a utilização de HCl, que tem por objetivo reduzir o teor de cinzas [35], há uma relação direta entre a concentração do ácido a taxa de desmineralização. Contudo, concentrações elevadas podem facilitar os processos de degradação da quitina, o que levaria a diminuição da qualidade do produto obtido. Desta forma, as concentrações de HCl em todos os tratamentos foram mantidas em 2,5 % v/v. Os pontos acima elencados corroboram com as afirmações de Campana-Filho et al. (2007) [16], Silva (2007) [19], Younes e Rinaudo (2015) [17] e De Souza et al. (2021) [6] de que a quitina possui diferentes fatores que podem alterar a sua qualidade final.

O processo de obtenção da quitina possui um custo agregado devido a demanda por reagentes químicos e energia elétrica, bem como por equipamentos [6, 13]. A Tabela 3 apresenta o consumo energético de cada equipamento, bem como a demanda energética obtida para cada tratamento realizado. Pode-se salientar que a etapa de secagem é a que possui o maior consumo energético, influenciando diretamente no custo total do processo. Desta forma, quanto mais etapas de secagem puderem ser eliminadas do processo sem que haja prejuízo ao material, maior será a economia.

Tabela 3: Consumo energético para obtenção de quitina pelos tratamentos deste estudo.

Operação	Equipamento	Consumo (kWh)			
		T1	T2	T3	T4
PT	Autoclave	3	0	3	3
	Estufa	11,28	0	11,28	11,28
	Liquidificador	0,064	0	0,064	0,064
DM	Banho termost	2	0	0	0
	Jartest	0	0	0,1	0,1
	Estufa	11,28	0	0	0
	Liquidificador	0	0	0	0
DP	Banho termos	2	0	0	0
	Jartest	0	0,1	0,1	0,1
	Estufa	11,28	0	11,28	0
	Liquidificador	0	0	0	0
DS	Jartest	0	0	0,1	0,1
	Estufa	11,28	11,28	11,28	11,28
<b>Consumo Total do processo</b>		52,18	11,38	37,20	25,92

É possível verificar que o consumo relacionado a autoclave varia de 5,7% do consumo total no tratamento T1 e 12,6% do consumo total no tratamento T4, esse procedimento é justificado para a esterilização do resíduo, evitando possíveis interferências negativas no processo [36], principalmente quando há objetivo de uso farmacêutico e biotecnológico [9, 37]. Ainda com

relação ao consumo, pode-se verificar que o consumo energético do Jar Test é 20 vezes menor do que o consumo do banho termostático, considerando o uso do Jar Test como uma boa alternativa no processo de obtenção de quitina.

A Tabela 4 apresenta os valores relativos aos custos do processo de obtenção de quitina pelos tratamentos realizados no estudo. O tratamento T1 é o mais oneroso, tendo um custo de R\$ 28,65; seguido pelo T3 com custo de R\$ 20,42; e pelo T4 com custo de R\$ 14,23. O T2 obteve o menor custo com R\$ 6,25.

Tabela 4: Custo energético para obtenção de quitina pelos tratamentos deste estudo.

Operação	Equipamento	Custo (R\$)			
		T1	T2	T3	T4
PT	Autoclave	1,65	0	1,65	1,65
	Estufa	6,19	0	6,19	6,19
	Liquidificador	0,04	0	0,04	0,04
DM	Banho termost	1,10	0	0	0
	Jar Test	0	0	0,05	0,05
	Estufa	6,19	0	0	0
DP	Liquidificador	0	0	0	0
	Banho termos	1,10	0	0	0
	Jar Test	0	0,05	0,05	0,05
DS	Estufa	6,19	0	6,19	0
	Liquidificador	0	0	0	0
	Jar Test	0	0	0,05	0,05
<b>Consumo Total do processo</b>		<b>28,65</b>	<b>6,25</b>	<b>20,42</b>	<b>14,23</b>

A Figura 2 apresenta os dados de rendimento percentual de massa de quitina seca obtida ao final de cada tratamento, bem como o referente custo de cada tratamento e a remoção do azul de metileno. Observa-se que os melhores rendimentos foram obtidos nos tratamentos T2 e T4, ambos com 22,7%. No entanto, T2 teve um custo em torno de três vezes menor que T4. Isto se deve ao fato de T2 possuir o menor número de etapas e não ter sido realizada a operação de desodorização, o que por consequência envolve menos equipamentos no processo, refletindo no menor consumo e custo energético. Fica evidente ao observar a relação entre rendimento e custo que T3 pode se tornar inviável, devido ao alto custo R\$ 20,42 e menor rendimento 14,9%.

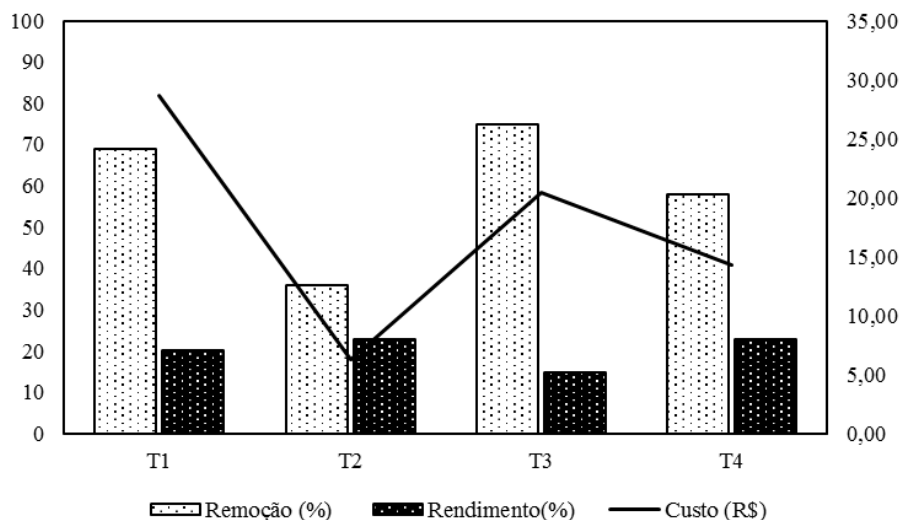


Figura 2: Custo energético (cinza), percentual de rendimento de produção de quitina (preto) e remoção do azul de metileno por 240 minutos a 160 rpm pelos tratamentos do referente de obtenção da quitina.



Os rendimentos obtidos nos tratamentos T1, T2 e T4 estão dentro da faixa de 20 a 30% sugerida por Pujari e Pandharipande (2016) [11]. Sendo que Assis e Britto (2008) [13] alcançaram rendimento semelhante na faixa de 24%. Weska et al. (2007) [38] obteve rendimento de 16,6% de quitina de carapaças de siri e Jabeen et al. (2021) [15] de 13,8% de cascas de caranguejo.

As quitinas obtidas em todos os tratamentos removeram o corante azul de metileno mostrando o potencial como adsorvente. Os tratamentos T1 e T3 alcançaram percentuais de remoção acima de 70%. Estes resultados demonstram que nas operações de desmineralização e desproteíntização o banho termostatizado pode ser substituído pelo Jar Test, e conduzido a temperatura ambiente sem prejuízo a quitina obtida ao final do processo. A troca de equipamento afeta diretamente nos custos do processo, pois enquanto o uso banho termostatizado teve um custo de R\$ 1,10, o uso Jar Test teve um custo de R\$ 0,05, o que contribui para uma economia por volta de 95% no gasto associado a operação em que utiliza este equipamento.

Labidi et al. (2019) [39] obteve remoção máxima de 61% do corante laranja metil com emprego de quitina em pH 5 a 0,3 g por 100 mL, que foi favorecida devido a atração entre a carga positiva do biopolímero com a carga negativa do corante. Do mesmo modo, Meshkat et al. (2019) [3] pelo método hidrolisado ácido obtiveram quitosana com remoção 85% do corante carmine relacionado com a ligações de hidrogênio entre as moléculas. O potencial destes materiais para a remoção de corantes como contaminantes está relacionado com características estruturais para a adsorção, como tamanho do poro, porosidade e área superficial específica [40].

Convém ressaltar que a supressão da operação de desodorização pode ter sido crucial para os baixos percentuais de remoção encontrados para o T2. Isso pode ser explicado pois a interação entre quitina e corante foi prejudicada, pois parte dos sítios ativos de adsorção da quitina poderiam conter impurezas desfavorecendo as ligações.

Apesar do significativo investimento em demanda energética para a obtenção da quitina, diversos autores afirmam que a utilização deste polímero como adsorvente pode ser uma alternativa viável [21, 26, 41]. Há um potencial de ampliação da capacidade de adsorção da quitina, tanto para corantes como para outros poluentes, através da conversão em quitosana, combinação da quitina com outros compostos, alterações de pH e temperatura ou alterações na estrutura do material adsorvente [25, 28, 31, 32, 42].

#### **4. CONCLUSÃO**

As alterações no processo de obtenção de quitina realizadas neste estudo foram bem-sucedidas. Quanto a etapa de cocção, realizada no tratamento prévio dos resíduos de camarão, pode-se observar que a sua execução garantiu que a quitina obtida apresentasse melhores percentuais de remoção do contaminante (T1, T3 e T4). Em contrapartida, quando esta operação não foi executada, houve um melhor rendimento em massa na produção de quitina. Outro fator observado que foi de fundamental importância foi a execução das operações de desproteíntização e desodorização a temperatura ambiente utilizando o Jar Test substituindo o banho termostatizado. Esta troca não trouxe prejuízos na quitina obtida e ainda possibilita uma alternativa para reduzir custos no processo de obtenção da quitina. Quanto a etapa de secagem, pode-se salientar que é desnecessário realizá-la após cada operação, podendo o material ser seco somente após a desodorização. Esta redução das etapas de secagem contribui de maneira substancial para a diminuição dos custos do processo. Todas estas afirmações contribuem para eleger o tratamento T4 como mais viável tanto pelo rendimento (maior que 20%) e um bom percentual de remoção do corante azul de metileno (em torno de 60%), ao mesmo tempo que possui o menor consumo (em torno de 25 kWh) e custo energético (em torno de R\$ 14,20).

#### **5. AGRADECIMENTOS**

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Capes Projeto 001, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelas bolsas e pelo financiamento do Projeto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pourashouri P, Mirsadeghi H, Khnodanazary A. Extracting and physicochemical properties of caroteno protein from shrimp processing waste by proteases-mediated hydrolysis. *Waste Biomass Valoriz.* 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-234608/v1
2. Dima JB, Sequeiros C, Zaritzky N. Chitosan from marine crustaceans: Production, characterization and applications. In: Shalaby EA, editor. *Biological activities and application of marine polysaccharides.* London (UK): IntechOpen; 2017. p. 39-56. doi: 10.5772/65258
3. Meshkat SS, Nezhad MN, Bazmi MR. Investigation of carmine dye removal by green chitin nanowhiskers adsorbent. *Emerging Sci J.* 2019;3(3):187-94. doi: 10.28991/esj-2019-01178
4. Dias KB, Da Silva DP, Ferreira LA, Fidelis RR, Costa JL, Da Silva ALL, et al. Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. *J Biotech Biodiv.* 2013;4(3):184-91. doi: 10.20873/jbb.uft.cemaf.v4n3.dias
5. Bajaj M, Freiberg A, Winter J, Xu Y, Gallert C. Pilot-scale chitin extraction from shrimp shekk waste by desproteination and decalcification with bacterial enrichment cultures. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2015;88:9835-46. doi: 10.1007/s00253-015-6841-5
6. De Souza FRA, De Oliveira JST, Da Silva DP, De Oliveira MG, Neves DD, Da Silva WE, et al. Biopolímeros na indústria de alimentos: do aproveitamento de resíduos agroindustriais a produção de biopolímeros. In: Verruck S, organizador. *Avanços em ciência e tecnologia de alimentos.* Vol. 4. Guarujá (SP): Editora Científica; 2021. p. 370-88. doi: 10.37885/210303531
7. Dos Santos VD, Maia M, De Almeida EEOS, Normando R, Marraly R. Synthesis and characterization of the chitosan/perlite membrane. *Braz J Develop.* 2020;6(11):87301-15. doi: 10.34117/bjdv6n11-232
8. Pereira JR, Bezerram GS, Furtado AA, De Carvalho TG, Da Silva VC, Monteiro ALB, et al. Chitosan film containing mansoahirsuta fraction for wound healing. *Pharmaceutics.* 2020;16(6):484. doi: 10.3390/pharmaceutics12060484
9. Wang W, Meng Q, Li Q, Liu J, Zhou M, Jin Z, et al. Chitosan derivatives and their application in biomedicine. *Int J Mol Sci.* 2020;21(2):487. doi: 10.3390/ijms21020487
10. Dayakar B, Xavier KAM, Das O, Porayil L, Balange AK, Nayak BB. Application of extreme halophilic archaea as biocatalyst for chitin isolation from shrimp shell waste. *Carbohydr Poly Techn Applic.* 2021;2:100093. doi: 10.1016/j.carpta.2021.100093
11. Pujari N, Pandharipande SL. Review on synthesis, characterisations and bioactivity of chitosan. *Inter J Eng Sci Res Tech.* 2016;5(10):334-44.
12. Moura C, Muszinki P, Schmidt C, Almeida J, Pinto L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. *Vetor.* 2006;16(1/2):37-45.
13. Assis OBG, Britto D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. *Rev Bras Agroc.* 2008;1(14):91-100.
14. Tarafdar A, Biswas G. Extraction of chitosan from prawn shell wastes and examination of its viable commercial applications. *IJTARME.* 2013;2:17-24.
15. Jabeen F, Younis T, Sidra S, Muneer B, Nasreen Z, Saleh F, et al. Extraction of chitin from edible crab shells of *Callinectes sapidus* and comparison with market purchased chitin. *Braz J Bio.* 2021;83:246520. doi: 10.1590/1519-6984.246520
16. Campana-Filho SP, Britto D, Curti E, Abreu FR, Cardoso MB, Battisti MV, et al. Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina. *Quim Nova.* 2007;30(3):644-50. doi: 10.1590/S0100-40422007000300026
17. Younes I, Rinaudo M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Mar Drugs.* 2015;3(13):1133-74. doi: 10.3390/md13031133
18. Saheed IO, Oh WD, Suah FBM. Chitosan modifications for adsorption of pollutants - A review. *J Hazard Mater.* 2020 Apr;408(1):124889. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124889
19. Silva MCN, Frédou FL, Rosa Filho JS. Estudo do crescimento do camarão *Macrobrachium amazonicum* (Heller, 1862) da Ilha de Combú, Belém, Estado do Pará. *Amaz Ciênc Desenvolv.* 2007;2(4):85-104.
20. Sigma Aldrich [Internet]. Chitin from shrimp shells; 2021 [citado em 13 nov 2021]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/chitinfromshrimpsells123451398614?context=product>
21. Crini G, Badot P. Application of chitosan, a natural aminopoly saccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog Polym Sci.* 2008;33(4):399-447. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001
22. Futura Market Insights [Internet]. Chitin Market: Agrochemical End Use Industry Segment Inclined Towards High Growth - Moderate Value During the Forecast Period: Global Industry Analysis (2012 -

- 2016) and Opportunity Assessment (2017 - 2027); 2017 [citado em 13 nov 2021]. Disponível em: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/chitin-market/>
23. Dias KB, Silva DPD, Ferreira LA, Fidelis RR, Costa JL, Silva ALL, et al. Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. *J Biotech Biodiv.* 2013;3(4):184-91. doi: 10.20873/jbb.uft.cemaf.v4n3.dias
  24. Dotto GL, Vieira MLG, Gonçalves JO, Pinto LAA. Remoção dos corantes azul brilhantes, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudo de equilíbrio e termodinâmica. *Quim Nova.* 2011;34(7):1193-9. doi: 10.1590/S0100-40422011000700017
  25. Frantz TS, Silveira N, Quadro MS, Andrezza R, Barcelos AA, Cadaval TRS, et al. Cu (II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;24:5908-17. doi: 10.1007/s11356-016-8344-z
  26. Doan CT, Tran TN, Wang C, Wang S. Microbial conversion of shrimp heads to proteases and chitin as an effective dye adsorbent. *Polymers.* 2020;12(10):2228. doi: 10.3390/polym12102228
  27. Oliveira SP, Silva WLL, Viana RR. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica.* 2013;59:338-44. doi: 10.1590/S0366-69132013000200021
  28. Honório LMC, Lucena GL, Silva AG, Santos V. Avaliação da adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho congo (VC) pela quitosana reticulada com glutaraldeído. *Rev Quim Ind.* 2014 Jul;35-40.
  29. Brião GV, Jahn SL, Foletto EL, Dotto GL. Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids Surf. A Physicochem Eng Asp.* 2018;556(5):43-50. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.019
  30. Serejo, APM, De Oliveira ACS, Costa IC, Nogueira AJL, Lacerda HCC, Dias AAS, et al. Reaproveitamento de resíduos gerados pelas espécies *Persea americana* e *Theobroma grandiflorum*: Uma alternativa para sustentabilidade ambiental. *Res Soc Dev.* 2021;10(13):e89101321053. doi: 10.33448/rsd-v10i13.21053
  31. Wang L, Zhang J, Wang A. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite composite. *Desalination.* 2011;266:33-9. doi: 10.1016/j.desal.2010.07.065
  32. Auta M, Hameed BH. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chem Eng J.* 2014;237:352-61. doi: 10.1016/j.cej.2013.09.066
  33. Battisti MV, Campana-Filho SP. Obtenção e caracterização de  $\alpha$ -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Quim Nova.* 2008;31(8):2014-19. doi: 10.1590/S0100-40422008000800019
  34. Oliveira OMMF, Schlünzen Jr K, Schlünzen ETM, organizadores. Coleção Temas de Formação: Química. 2. ed. São Paulo (SP): Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista: Núcleo de Educação a Distância; 2013.
  35. Moura JM, Ferreira AFC, Silva FMM, Rizzi J, Pinto LAA. Obtenção de quitina a partir de carapaças de siri (Maia squinado): Uso de um planejamento experimental na etapa de desmineralização. *Vetor.* 2005;15(1):7-17
  36. Righetti C, Vieira PCGV. Autoclave: Aspectos de estrutura, funcionamento e validação. *Rev Soc Bras Ciênc Animais Lab.* 2012;1(2):185-9.
  37. Archer M, Watson R, Denton JW. Fish waste production in the United Kingdom [Internet]. *Seafish Report No. SR537.* United Kingdom: Seafish; 2001. Available from: <https://www.seafish.org/document/?id=B20DAADE-1E6E-4204-BF46-E353A255F93A>
  38. Weska RF, Moura JM, Rizzi J, Pinto LAA. Obtenção de quitosana a partir de carapaças de siri. *Rev Bras Tecnol Agroind.* 2007;1(1):48-52.
  39. Labidi A, Salaberria AM, Fernandes SC, Labidi J, Abderrabba M. Functional chitosan derivative and chitin as decolorization materials for methylene blue and methyl orange from aqueous solution. *Materials.* 2019;12(3):361. doi: 10.3390/ma12030361
  40. Esquerdo VM, Cadaval Jr TRS, Dotto GL, Pinto LAA. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci.* 2014;424:7-15. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.028
  41. Cruz FS, Puiatti GA, Rocha TM, De Oliveira AF, Lopes RP. Evaluation of direct red 80 dye adsorption by chitosan microspheres. *J Eng Exact Sci.* 2018;4(4):437-44. doi: 10.18540/jcecvl4iss4pp0437-0444
  42. Lucena GL, Silva AG, Honório LMC, Santos VD. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções modificadas com tiocetamida. *Rev Ambient Água.* 2013;8(1):144-54. doi: 10.4136/ambi-agua.9