

## SÍNTESE DE QUITOSANA COMO POLÍMERO SUPORTE PRA MATERIAIS INORGÂNICOS

HELEN C. DOS S. HACKBART (PG)<sup>1</sup>; GABRIELA X. GIACOMINI (PG)<sup>2</sup>; ALINE J. R. W. A. DOS SANTOS (PQ)<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – Pelotas – UFPel. Programa de Pós-Graduação em Química, Campus Universitário Capão do Leão - RS. helenhackbart@gmail.com, gabrielaxgiacolini@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – UFPel. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Química, Campus Universitário Capão do Leão - RS. alinejoana@gmail.com.*

### 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos de fontes aquáticas são a principal matéria prima para obtenção de quitina, destes resíduos, os exoesqueletos e céfalo-útrac dos camarões estão sendo amplamente utilizados para obtenção de quitina a partir de procedimento de desmineralização e desproteinização, por inúmeras metodologias (MOURA et al., 2011; GHORBEL-BELLAJ et al., 2012; MOURA et al., 2015; YOUNES et al., 2016). No entanto, a utilização deste biopolímero possui limitações devido a sua insolubilidade, assim, derivados solúveis têm sido produzidos, a quitosana é o mais importante deles e é obtida a partir da desacetilação da quitina, sendo o único polissacarídeo catiônico natural conhecido (DU et al., 2014).

Muitos métodos têm sido propostos ao longo dos anos para obtenção de quitosana, no entanto, nenhum método padrão foi adotado, devido a diversidade de constituintes na matéria prima. Assim a utilização de planejamento fatorial tem sido uma ferramenta promissora para adequação das etapas de análise (MOURA et al., 2011; YOUNES et al., 2016).

Independente do tratamento selecionado, a purificação da quitina começa com a limpeza da matriz através de catação para retirada de materiais grosseiros e então separadas granulometrias de tamanhos equivalentes (MOURA et al., 2015).

A etapa de desmineralização consiste na remoção de minerais, principalmente o carbonato de cálcio e é realizada comumente com a utilização de ácidos. A etapa de desproteinização pode ser realizada em meio básico e consiste no rompimento das ligações químicas entre a quitina e as proteínas. Por fim, a desacetilação da quitina é realizado com uma solução concentrada de hidróxido de sódio, a uma temperatura elevada (YOUNES et al., 2016).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo a otimização das etapas de desmineralização, desproteinização e desacetilação de cascas de camarão, utilizando ferramenta estatística de planejamento experimental fatorial, em cada etapa, para obtenção de quitosana para uso futuro como suporte de materiais inorgânicos.

### 2. METODOLOGIA

Foram realizados três planejamentos para avaliação dos efeitos nas etapas de desmineralização, desproteinização e desacetilação da casca de camarão. O primeiro planejamento foi montado utilizando a estratégia de dois níveis e três fatores ( $2^3$ ) sem repetições, totalizando oito ensaios. Os fatores, superfície de

contato, o tempo reacional e acidez do ácido clorídrico, foram as variáveis independentes e a resposta, teor de cinzas residuais, expressa em porcentagem, foi a variável dependente para o processo de desmineralização. A partir dos pontos ótimos foi montado o segundo (deproteinização) e terceiro planejamento (desacetilação), utilizando a estratégia de dois níveis, três fatores e quatro pontos centrais com repetições ( $2^3 + 4$  pc), totalizando doze ensaios cada. Os fatores, basicidade do hidróxido de sódio, temperatura e tempo reacional foram as variáveis independentes e a resposta, teor de nitrogênio total, expressa em porcentagem, foi a variável dependente, para o processo de desproteinização e os fatores, velocidade de agitação, tempo e temperatura reacional foram as variáveis independentes e a resposta, grau de desacetilação, expressa em porcentagem, foi a variável dependente, para o processo de desacetilação. A Tabela 1 ilustra os valores codificados para cada planejamento

**Tabela 1.** Valores utilizados nos planejamentos.

1º Planejamento			2º Planejamento			3º Planejamento		
Variáveis	Cód	Níveis	Variáveis	Cód	Níveis	Variáveis	Cód	Níveis
		-1 +1			-1 0 +1			-1 0 +1
Gran(mm)	X <sub>1</sub>	<5 >5	NaOH(M)	X <sub>4</sub>	0,75 1 1,25	Agit(rpm)	X <sub>7</sub>	200 850 1500
T (min)	X <sub>2</sub>	30 180	Tp (°C)	X <sub>5</sub>	25 45 70	T (min)	X <sub>8</sub>	120 240 360
HCl (M)	X <sub>3</sub>	0,1 1,6	T (min)	X <sub>6</sub>	30 75 120	Tp (°C)	X <sub>9</sub>	80 100 120

Cód: Código; Gran: Granulometria; T: Tempo; Tp: Temperatura; Agit: Agitação; rpm: rotações por minuto; min: minutos; M: concentração molar.

Para adequação dos planejamentos foram determinadas as normalidades por Shapiro-Wilk, os efeitos pelo diagrama de Pareto, os efeitos via regressão, as análises de variância (ANOVA), análises de superfície de resposta e curvas de contorno através do programa Statistica 7.0 (Statsoft, EUA) utilizando um intervalo de confiança de 90%, ou seja,  $p < 0,10$  (GHORBEL-BELLAJJ et al., 2012; MOURA et al., 2015)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra a matriz dos planejamentos, bem como as variáveis dependentes de cada etapa de síntese, consideradas como respostas.

**Tabela 2.** Valores descodificados e respostas dos planejamentos.

Exp	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	y <sub>2</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	y <sub>3</sub>
1	>5	180	1,6	0,33	1,25	70	120	0,45	1500	360	120	66,1
2	>5	180	0,1	0,38	1,25	70	30	0,35	1500	360	80	46,2
3	>5	30	1,6	0,28	1,25	25	120	0,53	1500	120	120	18,9
4	>5	30	0,1	0,37	1,25	25	30	0,52	1500	120	80	6,3
5	<5	180	1,6	0,24	0,75	70	120	0,41	200	360	120	47,0
6	<5	180	0,1	0,24	0,75	70	30	0,23	200	360	80	33,2
7	<5	30	1,6	0,17	0,75	25	120	0,46	200	120	120	10,8
8	<5	30	0,1	0,20	0,75	25	30	0,49	200	120	80	8,1
9				1,0		45	75	0,56	850	240	100	35,1
10				1,0		45	75	0,53	850	240	100	36,0
11				1,0	45	75	0,55	850	240	100	29,8	
12				1,0	45	75	0,53	850	240	100	33,2	

Exp: Experimentos; x<sub>1</sub>: Granulometria; x<sub>2</sub>: Tempo; x<sub>3</sub>: Molaridade HCl; x<sub>4</sub>: Molaridade NaOH; x<sub>5</sub>: Temperatura; x<sub>6</sub>: Tempo; x<sub>7</sub>: Agitação; x<sub>8</sub>: Tempo; x<sub>9</sub>: Temperatura; y<sub>1</sub>: porcentagem de cinzas residuais; y<sub>2</sub>: porcentagem de nitrogênio total; y<sub>3</sub>: grau de desacetilação.

A partir dos resultados da Tabela 2 foram realizados os primeiros testes estatísticos, verificando a significância dos resultados de acordo com o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 1, onde se observa que para o 1º planejamento

todas as variáveis foram significativas, enquanto que para o 2º planejamento foram significativas apenas as interações entre as variáveis temperatura ( $x_5$ ), tempo ( $x_6$ ) enquanto que para o 3º planejamento as interações significativas foram agitação ( $x_7$ ) e tempo ( $x_8$ ) e ainda tempo ( $x_8$ ) e temperatura ( $x_9$ ).

Para o ajuste dos modelos foi utilizada análise de variância (ANOVA), e as equações do teste F, onde os resultados, apresentados na Tabela 3, ilustram que os modelos são preditivos e significativos, já que o F calculado foi maior que o F crítico (tabelado) e o R próximo de 1, logo, podemos traçar as superfícies de resposta, ilustradas na Figura 2. O erro baixo indica uma ótima precisão da análise.

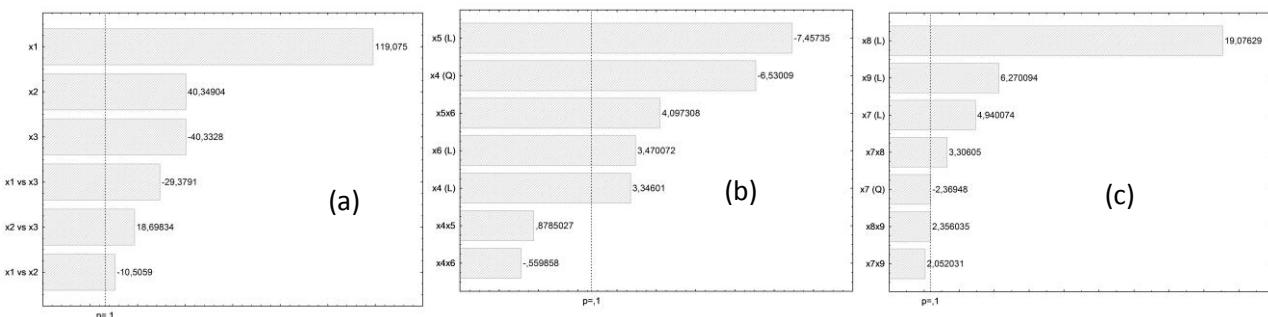


Figura 1. Diagrama de Pareto para o 1º (a), 2º (b) e 3º (c) planejamentos.

Tabela 3. Análise de variância (ANOVA)

Planejamentos	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
1º	3440	59,1
2º	21,7	6,5
3º	38,08	11,40

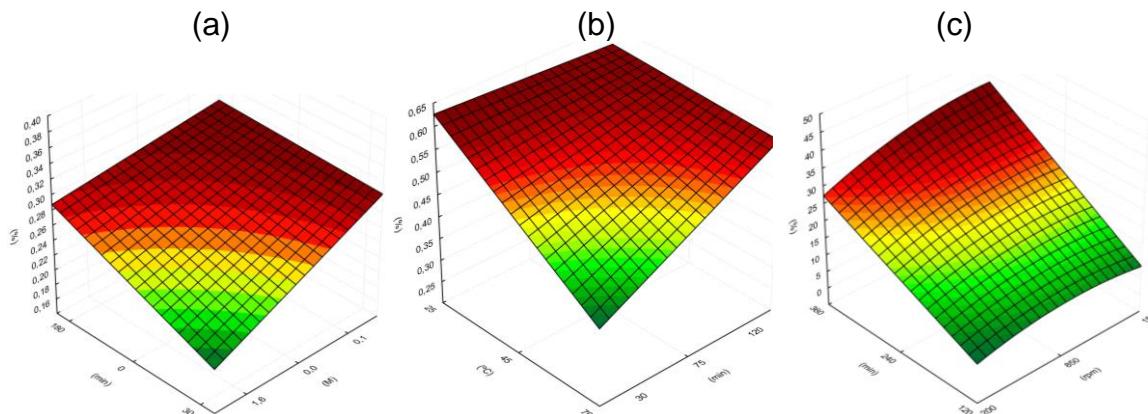
1º Planejamento: F tabelado<sub>6;1;010</sub> = 58,20; 2º e 3º planejamento: F tabelado<sub>8;5;0,10</sub> = 3,34

De acordo com a Figura 1(a), onde são observadas as interações das variáveis  $x_2x_3$ , o ponto ótimo do processo de desmineralização ocorreu em  $x_2$  (-1) e  $x_3$  (1), ou seja, no menor tempo reacional (30 min) e na maior concentração molar de ácido clorídrico (1,6M).

Na Figura 1 (b) são observadas as interações das variáveis  $x_5x_6$ , o ponto ótimo do processo de desproteinização ocorreu em  $x_5$  (1) e  $x_6$  (-1), ou seja, na maior temperatura (70°C) e menor tempo (30 min).

Na Figura 1 (c) são observadas as interações das variáveis  $x_7x_8$ , o ponto ótimo do processo de desacetilação ocorreu no nível (1) para os dois fatores, ficando o ponto ótimo na maior agitação magnética (1500 rpm) e maior tempo (360 min).

Ao final do processo de desacetilação a quitosana foi lavada até pH neutro, seca em estufa a 40°C por 48 horas e pulverizada. A quitosana foi caracterizada apresentando valores de umidade igual a 8%, cinzas 0,87%, nitrogênio total 0,2%, massa específica  $30,3 \times 10^4$  g/mol e grau de desacetilação de 66%. Estando estes valores de acordo com o encontrado na literatura para quitosanas obtidas a partir de cascas de camarão (MOURA et al., 2011; GHORBEL-BELLAJ et al., 2012; MOURA et al., 2015; YOUNES et al., 2016).



**Figura 2.** Superfície de respostas para o 1º (a), 2º (b) e 3º (c) planejamentos.

#### 4. CONCLUSÕES

O planejamento experimental realizado em três etapas se mostrou como uma ferramenta importante para otimizar e construir o modelo preditivo para a obtenção de quitosana a partir de cascas de camarão dentro da faixa ótima. A quitosana obtida apresenta massa molar média de  $30,3 \times 10^4$  g/mol e grau de desacetilação de 66%, que são valores bons. No entanto, as perspectivas futuras apontam na tentativa de síntese de quitosana com ainda maior grau de desacetilação, contudo, mantendo-se ou aumentando os valores de massa molar média, bem como para o uso do polímero como suporte de materiais inorgânicos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DU J., TAN E., KIM H. J., ZHANG A., BHATTACHARYA R., YAREMA K. J. Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyethersulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p483-490, 2014.

GHORBEL-BELLAJ O., YOUNES I., MAÂLEJ H., HAJJI S., NASRI M. Chitin extraction from shrimp shell waste using *Bacillus* bacteria. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.51, p1196-1201, 2012.

MOURA, C. M., MOURA, J. M., SOARES N. M., PINTO L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.50, p351-355, 2011.

MOURA M. J., FARIA B. S., RODRIGUES D. A. S., MOURA C. M., DOTTO G. L., PINTO L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilmes production. **Journal Polymers Environments**, v.23, p470-477, 2015.

YOUNES I., HAJJI S., RINAUDO M., CHAABOUNI M., JELLOULI K., NASRI M. Optimization of proteins and minerals removal from shrimp shells to produce highly acetylated chitin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.84, p246-253, 2016.