

ALVES, F. S. Otimização e viabilidade econômica da extração de quitina e produção de quitosana a partir de carapaças de siri (*Callinectes spp.*)



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS PESQUEIROS E  
AQUICULTURA

OTIMIZAÇÃO E VIABILIDADE ECONÔMICA DA EXTRAÇÃO DE QUITINA E  
PRODUÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DA CARAPAÇA DE SIRI  
(*Callinectes spp.*)

**Franscolândio dos Santos Alves**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Aquicultura da Universidade Federal Rural de Pernambuco como exigência para obtenção do título de Mestre.

**Prof. Dr. Ranilson de Souza Bezerra**  
**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Julieta de Fátima Xavier da Silva**

Recife, PE  
Julho/2024

ALVES, F. S. Otimização e viabilidade econômica da extração de quitina e produção de quitosana a partir de carapaças de siri (*Callinectes spp.*)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

A474o Alves, Franscolândio dos Santos.

Otimização e viabilidade econômica da extração de quitina e produção de quitosana a partir da carapaça de siri (*Callinectes spp.*) / Franscolândio dos Santos Alves. – Recife, 2024.

50 f.: il.

Orientador(a): Ranilson de Souza Bezerra.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Aquicultura, Recife, BR-PE, 2024.

Inclui referências e anexo(s).

1. Desmineralização 2. Desacetilação 3. Análise físico-química 4. Topsis 5. Biopolímero  
I. Bezerra, Ranilson de Souza, orient. II. Título.

CDD 639.3

ALVES, F. S. Otimização e viabilidade econômica da extração de quitina e produção de quitosana a partir de carapaças de siri (*Callinectes spp.*)

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS PESQUEIROS E**  
**AQUICULTURA**

**OTIMIZAÇÃO E VIABILIDADE ECONÔMICA DA EXTRAÇÃO DE QUITINA**  
**E PRODUÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE CARAPAÇAS DE SIRI**  
(*Callinectes spp.*)

**Franscolândio dos Santos Alves**

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Recursos Pesqueiros e Aquicultura. Defendida e aprovada em 22/07/2024 pela seguinte Banca Examinadora.

---

Prof. Dr. Ranilson de Souza Bezerra  
Orientador  
Departamento de Bioquímica / Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Thiago Barbosa Cahú  
Membro Titular Externo  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Profa. Dra. Juliana Ferreira dos Santos  
Membro Titular Interno  
Departamento de Pesca e Aquicultura / Universidade Federal Rural de Pernambuco

## Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para este trabalho e para minha trajetória acadêmica. Em especial:

À Raiane Nascimento de Jesus, que não apenas me incentivou a recomeçar minha jornada acadêmica, mas esteve ao meu lado sempre que possível. Até algumas disciplinas fizemos juntos; sou grato por ter você presente em minha vida, tanto profissional quanto pessoal. Ao Ranilson de Souza Bezerra, pelos ensinamentos, ideias e orientações que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Julieta de Fátima Xavier da Silva, pelas inestimáveis contribuições, correções, ideias e supervisão durante todo o processo de pesquisa.

À Banca avaliadora/contribuidora, pelos importantes feedbacks e considerações que ajudaram a aprimorar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa de pesquisa e pelo Programa de Apoio à Pós-Graduação (PROAP), que viabilizou este estudo.

A todos que fazem parte dos Laboratórios: Enzimologia (LABENZ), Físico-química dos alimentos (UFRPE), Laboratório de Experimentação e Análise dos Alimentos (LEAAL) e Central Analítica/DQF/CCEN(UFPE), pelo suporte e infraestrutura essenciais para a realização deste trabalho.

Ao colaborador Sr. Misael, por sua generosidade em ceder todas as carapaças de siris utilizadas neste estudo.

E, por fim, à minha mãe, Marineusa Gomes dos Santos, pelo apoio e esforço que foram fundamentais para moldar a pessoa que sou hoje.

O meu profundo agradecimento a todos vocês por fazerem parte da minha vida.

## Resumo

Os resíduos de crustáceos contêm quitina, um biopolímero abundante com várias aplicações biotecnológicas, sendo a quitosana seu principal derivado. Este estudo avaliou a utilização da carapaça de siri (*Callinectes spp.*) para a extração de quitina e produção de quitosana em escala laboratorial. O protocolo de extração de quitina foi otimizado variando-se concentrações de ácido clorídrico (HCl) na desmineralização (C1 [0,5 mol/L], C2 [1,0 mol/L], C3 [1,5 mol/L], C4 [3,0 mol/L], C5 [5,0 mol/L]), enquanto para a produção de quitosana foram testadas diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) na desacetilação (C30 [30%], C40 [40%], C50 [50%]). Foram determinados os rendimentos de quitina e quitosana, seguidos por caracterização físico-química e análise de custos de produção utilizando o método TOPSIS para determinar a condição ótima. Na etapa de desmineralização, a condição mais eficaz foi alcançada com o tratamento C3, utilizando 1,5 mol/L de HCl, tempo de reação de 1 hora, relação 1:10 (p/v) e partículas de até 3 mm, resultando em um rendimento de 8,9%. Observou-se uma correlação negativa significativa entre o teor de cinzas e o teor de N-quitina ( $R^2=-0,93$ ;  $p=2.2e-16$ ), além de uma correlação moderadamente negativa entre cinzas e umidade ( $R^2=-0,58$ ;  $p=0.02529$ ), e uma correlação positiva forte entre cinzas e rendimento ( $R^2=0,83$ ;  $p=0.0001494$ ). A análise de componentes principais (PCA) corroborou esses resultados, agrupando os tratamentos em dois grupos distintos: um com menor desmineralização e maior rendimento (C1, C2), e outro com maior desmineralização, umidade e teor de N-quitina (C3, C4, C5). Para a quitosana, o grau de desacetilação (GD) foi determinado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando as absorvâncias A1655 e A3950 (associadas aos grupos acetila e hidroxila, respectivamente). Os tratamentos com NaOH a 30%, 40% e 50% apresentaram GD% de  $80,86\pm 15,2$ ;  $94,39\pm 0,79$  e  $97,97\pm 0,78$ , respectivamente ( $p>0,05$ ), solubilidade de 97,25% a 98,86% ( $p>0,05$ ), viscosidade entre  $31,2\pm 0,43$  a  $39,2\pm 1,34$  mPa.s, rendimento médio de  $86,94\pm 0,57$  a  $88,69\pm 0,22$ % ( $p>0,05$ ), pH entre 8,42 e 8,61, umidade entre 4,39 e 4,8% e capacidade de retenção de gordura e água de  $436,11\pm 44,07$  a  $531,88\pm 92,91$  e  $482,54\pm 45,56$  a  $590,26\pm 64,89$ , respectivamente. A condição ótima identificada pelo método TOPSIS foi a utilização de NaOH a 40% em autoclave, por 15 minutos a 121°C. Os custos para extrair quitina e produção de quitosana em escala laboratorial foram de US\$ 8,30 e US\$ 16,18, respectivamente, por cada 1kg de carapaça de siri, com um custo inicial de equipamentos de US\$ 10.863,00. Este estudo confirma a viabilidade da utilização da carapaça de siri para extração de quitina e produção de quitosana.

Palavras-chaves: Desmineralização, desacetilação, TOPSIS, PCA, FTIR.

## Abstract

Crustacean waste contains chitin, an abundant biopolymer with various biotechnological applications, with chitosan being its main derivative. This study evaluated the use of crab shells (*Callinectes spp.*) for chitin extraction and chitosan production on a laboratory scale. The chitin extraction protocol was optimized by varying the concentrations of hydrochloric acid (HCl) during demineralization (C1 [0.5 mol/L], C2 [1.0 mol/L], C3 [1.5 mol/L], C4 [3.0 mol/L], C5 [5.0 mol/L]), while different concentrations of sodium hydroxide (NaOH) were tested for deacetylation during chitosan production (C30 [30%], C40 [40%], C50 [50%]). Chitin and chitosan yields were determined, followed by physicochemical characterization and production cost analysis using the TOPSIS method to determine the optimal condition. In the demineralization step, the most effective condition was achieved with treatment C3, using 1.5 mol/L of HCl, a reaction time of 1 hour, a 1:10 (w/v) ratio, and particles of up to 3 mm, resulting in a yield of 8.9%. A significant negative correlation was observed between ash content and N-chitin content ( $R^2=-0.93$ ;  $p=2.2e-16$ ), a moderately negative correlation between ash content and moisture ( $R^2=-0.58$ ;  $p=0.02529$ ), and a strong positive correlation between ash content and yield ( $R^2=0.83$ ;  $p=0.0001494$ ). Principal component analysis (PCA) supported these results, grouping the treatments into two distinct groups: one with lower demineralization and higher yield (C1, C2) and another with higher demineralization, moisture, and N-chitin content (C3, C4, C5). For chitosan, the degree of deacetylation (GD) was determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), using absorbances A1655 and A3950 (associated with acetyl and hydroxyl groups, respectively). Treatments with 30%, 40%, and 50% NaOH showed GD% of  $80.86\pm 15.2$ ;  $94.39\pm 0.79$ , and  $97.97\pm 0.78$ , respectively ( $p>0.05$ ), solubility ranging from 97.25% to 98.86% ( $p>0.05$ ), viscosity between  $31.2\pm 0.43$  and  $39.2\pm 1.34$  mPa.s, average yield from  $86.94\pm 0.57$  to  $88.69\pm 0.22\%$  ( $p>0.05$ ), pH ranging from 8.42 to 8.61, moisture content between 4.39% and 4.8%, and fat and water retention capacity ranging from  $436.11\pm 44.07$  to  $531.88\pm 92.91$  and  $482.54\pm 45.56$  to  $590.26\pm 64.89$ , respectively. The optimal condition identified by the TOPSIS method was using 40% NaOH in an autoclave for 15 minutes at 121°C. The costs for chitin extraction and chitosan production on a laboratory scale were US\$ 8.30 and US\$ 16.18, respectively, per 1 kg of crab shells, with an initial equipment cost of US\$ 10,863.00. This study confirms the viability of using crab shells for chitin extraction and chitosan production.

Keywords: Demineralization, deacetylation, TOPSIS, PCA, FTIR.

Lista de figuras

Figura 1: Análise de Componentes Principais da quitina.....	24
Figura 2: Espectros FTIR da quitina, quitosana com diferentes concentrações de NaOH. .....	27
Figura 3: Coeficiente de Aproximação (CCi) nos diferentes tratamentos para extração de quitina e produção de quitosana. ....	28
Figura 4: Esquema para o uso de resíduos de carapaça de siri ( <i>Callinectes spp.</i> ) para extração de quitina e produção de quitosana. ....	29

Lista de tabelas

Tabela 1: Potências e os respectivos intervalos de tempo de uso dos equipamentos utilizados para extração de quitina e produção da quitosana.....	21
Tabela 2: Quantidade de reagentes para cada 100g de carapaças. ....	21
Tabela 3: Valores de média $\pm$ desvio-padrão da composição centesimal e rendimento da quitina de cinco tratamentos na etapa de desmineralização. Letras minúsculas (a, b, c) diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ou Dunn ( $p < 0,05$ ). .....	22
Tabela 4: Valores de média $\pm$ desvio-padrão das propriedades físico-químicas, rendimento e capacidade de retenção à gordura da quitosana de três tratamentos com variações na etapa de desacetilação. Letras minúsculas (a, b) diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste Tukey ou Dunn ( $p < 0,05$ ). ....	25
Tabela 5: Preços dos equipamentos e custos para extração de quitina e produção de quitosana.....	26

## Sumário

1. Introdução .....	10
1.1 Contextualização da pesquisa .....	10
1.2 Objetivos .....	12
1.3 Hipóteses .....	12
2. Artigo Científico .....	13
2.1 Introdução .....	15
2.2 Material e Métodos.....	16
2.2.1 Matéria-prima .....	16
2.2.2 Processo de extração de quitina .....	17
2.2.3 Processo de produção de quitosana.....	17
2.2.4 Grau de desacetilação (GD%).....	18
2.2.5 Capacidade de retenção à água e à gordura .....	18
2.2.6 Solubilidade em solução ácida (%).....	19
2.2.7 Viscosidade .....	19
2.2.8 Análise de composição centesimal .....	19
2.2.9 Determinação do rendimento (%).....	20
2.2.10 Avaliação dos custos de produção de quitina e quitosana.....	20
2.2.12 Relação custo-benefício da extração de quitina e produção da quitosana .....	21
2.2.13 Ensaio estatístico .....	22
2.3. Resultados .....	22
2.4. Discussão .....	30
2.4.1 Teor de umidade (g%).....	30
2.4.2 Teor de cinzas.....	30
2.4.3 N-quitina .....	31
2.4.4 Grau de desacetilação .....	31
2.4.5 FTIR.....	32
2.4.6 Solubilidade.....	33
2.4.7 Capacidade de retenção à água e à gordura .....	34
2.4.8 Viscosidade .....	35
2.4.9 Rendimento .....	36
2.4.10 Avaliação dos custos de produção de quitina e quitosana.....	37
2.5. Conclusão.....	38
2.6. Referências bibliográficas .....	39
3. Considerações Finais.....	46
4. Referências.....	47
5. Anexos .....	48

## 1. Introdução

### 1.1 Contextualização da pesquisa

A produção mundial do pescado nas últimas seis décadas para o consumo humano cresceu a uma taxa média anual de 3,1%, enquanto o crescimento populacional cresceu a uma taxa de 1,6%. O consumo per capita de pescado aumentou de 9,0kg/ano, em 1961, para 20,2kg/ano, em 2017 (FAO, 2022). Este desenvolvimento tem sido impulsionado por uma combinação de inovações tecnológicas em processamento, canais de distribuição mais eficientes; aumento crescente da renda e urbanização, que se relacionam com o crescimento do consumo por pescado e o aumento da conscientização dos consumidores sobre os benefícios do pescado para a saúde (FAO, 2022). Por outro lado, o aumento do consumo e da produção geram resíduos sólidos, de acordo com a FAO (2016) os resíduos sólidos gerados a partir da cadeia produtiva da pesca e da aquicultura de crustáceos corresponderam a 20% do volume produzido.

Nesse contexto, a geração de resíduos é um gargalo para a indústria pesqueira, pois cerca de 50% do volume diário processado nas indústrias de beneficiamento de crustáceos é resíduo sólido, ou seja, todo aquele material que é desprezado de forma incorreta no meio ambiente ou está fora do padrão e não tem valor comercial (PINTO et al., 2017). Todavia esse material pode causar contaminação ambiental, especialmente por causa de dois fatores: aglomeração de matérias-primas, que compreende perigos de contaminação por destinação imprópria; e a ineficácia dos métodos de conversão dos resíduos em subprodutos (SARAVANAN et al., 2023). Estes resíduos são, geralmente, enterrados ilegalmente ou descartados próximos a corpos hídricos que dependendo da quantidade adicionada pode causar efeitos danosos ao ambiente (REBOUÇAS et al., 2012). Além disso, a geração de resíduos a partir da produção artesanal de crustáceos também é preocupante, sobretudo do processamento da carne de siri, pois a carapaça tem uma lenta taxa de degradação natural causando impacto ambiental, e os grupos extrativistas não possuem expertise para reaproveitar os resíduos gerados (DECKER et al., 2016).

Tais resíduos são constituídos por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, sendo possível elaborar subprodutos a partir deles, mediante extração de biomoléculas (ZHAO, 2019). A quitina  $(C_8H_{13}O_5N)_n$  é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza constituída por um polímero de cadeia longa de N-

acetilglicosamina (ELIEH-ALI-KOMI e HAMBLIN, 2016). Ademais, é um biopolímero que pode ser encontrado numa extensão de mais de 10 gigatoneladas anualmente, com biodisponibilidade de 15 a 40% nas carapaças de siris (ZHANG et al., 2023). A quitina tem diversas aplicações biotecnológicas, servindo para o tratamento de efluentes, adsorção de óleos e como fonte de substâncias antimicrobianas. Além do mais, ela é especialmente reconhecida pela produção de quitosana (FAO, 2022; BERNARDI, 2022).

Para se extrair quitina, os métodos químicos e biológicos têm sido os principais meios adotados a partir de fontes marinhas, contudo, ainda não estão completamente padronizados. No entanto, o método químico é o recomendável para aplicações comerciais devido à sua pureza, eficiência na extração e custo-benefício (YANG et al., 2019). Embora os métodos químicos para a extração de quitina sejam similares, há variações nas escolhas de ácidos e bases, proporções, tempo de incubação e temperatura. A extração através do método químico compreende duas etapas principais: desmineralização, visando remover cálcio, fósforo e outros minerais indesejados através de tratamento ácido, e desproteíntização, para eliminar proteínas e outros compostos indesejáveis através de tratamento alcalino (KUMAR et al., 2019). Além disso é utilizados agentes branqueadores para remover pigmentos, odores e gorduras, além de garantir a desintegração completa (ZHANG et al., 2023).

A quitosana, por sua vez, é a principal matéria-prima comercial derivada da quitina, é pluridimensional, que, em virtude de algumas propriedades como a biodegradabilidade, biocompatibilidade, hidrofobicidade, atoxicidade, capacidade hemostática, além de ser insípida, inodora, cicatrizante e capaz de formar filmes; essas características a tornam amplamente requerida na área alimentícia, na biotecnologia, na área farmacêutica e na agricultura (PHILIBERT, et al., 2016; ZHAO, 2019).

Outrossim a reação de desacetilação da quitina resulta na formação da quitosana  $(C_6H_{11}O_4N)_n$ , um polissacarídeo linear composto de poli( $\beta$ -1,4-D-glucosamina). Nessa etapa, os grupos acetila ( $-COCH_3$ ) presentes na quitina são removidos através da utilização de uma base forte, como o hidróxido de sódio (NaOH), este fornece íons hidroxila ( $OH^-$ ) que reagem com os grupos acetila. O grau de desacetilação é um fator crítico que influencia diretamente nas propriedades físico-químicas da quitosana (ZHAO, 2019).

Por fim, o presente estudo teve como objetivo otimizar a extração de quitina e produção da quitosana a partir da carapaça de siri (*Callinectes spp.*) em escala laboratorial, tendo-se, para isso, utilizar: 1) diferentes tratamentos na etapa de

desmineralização para extração de quitina; 2) diferentes tratamentos na etapa de desacetilação para produção de quitosana e 3) analisar os custos de produção de cada protocolo.

## 1.2 Objetivos

### *Geral:*

Avaliar o potencial uso de carapaça de siri (*Callinectes spp.*) para a extração de quitina e produção de quitosana em escala laboratorial.

### *Específicos:*

- Otimizar desmineralização com diferentes concentrações (0,5 mol, 1,0 mol, 1,5 mol, 3 mol e 5 mol) de ácido clorídrico;
- Otimizar desacetilação com diferentes concentrações (30, 40 e 50%) de hidróxido de sódio;
- Determinar o rendimento de quitina e quitosana;
- Caracterizar físico-quimicamente as quitinas e quitosanas;
- Avaliar os custos de produção de quitina e quitosana.

## 1.3 Hipóteses

- A composição centesimal da quitina varia em resposta às diferentes concentrações de HCl;
- O rendimento da quitina varia em função das diferentes concentrações de HCl;
- O grau de desacetilação da quitosana varia de acordo com as diferentes concentrações de NaOH.

### *Predições:*

- Espera-se um menor teor de cinzas e maiores teores de N-quitina e umidade nos tratamentos com 1,5, 3,0 e 5,0 mol/L de HCl;
- Espera-se um rendimento maior de quitina nos tratamentos 0,5 e 1,0 mol/L de HCl;
- Espera-se que o tratamento com 50% de NaOH resulte em um maior grau de desacetilação do que os tratamentos com 40% e 30% de NaOH.

## 2. Artigo Científico

Os resultados obtidos durante a pesquisa desta dissertação serão apresentados no artigo intitulado “Otimização e viabilidade econômica da extração de quitina e produção de quitosana a partir de carapaças de siri (*Callinectes spp.*)” (manuscrito).

Artigo científico a ser submetido ao periódico Bioresource Technology

<https://www.sciencedirect.com/journal/bioresource-technology>

ISSN 0960-8524

Fator de Impacto: 9.7

OTIMIZAÇÃO E VIABILIDADE ECONÔMICA DA EXTRAÇÃO DE QUITINA E PRODUÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE CARAPAÇAS DE SIRI (*Callinectes spp.*)

RESUMO

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, sendo a quitosana seu principal derivado. Este estudo avaliou o potencial uso de carapaça de siri (*Callinectes spp.*) para extração de quitina e produção de quitosana em escala laboratorial. As carapaças de siri foram desmineralizadas utilizando cinco concentrações de ácido clorídrico (HCl) em temperatura ambiente por 1 hora, na proporção de 1:10 p/v, com partículas de até 3 mm de diâmetro. De acordo com o método TOPSIS, a melhor condição de desmineralização foi com 1,5 mol/L de HCl, obtendo-se teor de umidade de 7,20±0,54%, teor de N-quitina de 60,55±6,84%, teor de cinzas de 6,65 g% e rendimento de 8,9%. A melhor condição de desacetilação foi com NaOH 40%, realizada em autoclave a 121°C por 15 minutos, resultando em teor de umidade de 4,8±0,39g%, grau de desacetilação de 94,39±0,79%, solubilidade de 97,97% e rendimento de 86,94±0,97%, viscosidade de 34,36±1,02mPa.s, capacidade de retenção de água de 533,70±44,09% e capacidade de retenção de gordura de 436,11±44,07%. O custo de produção laboratorial para extração de quitina e produção de quitosana foi de US\$ 8,30 e US\$ 16,18, respectivamente, por 1 kg de casca de caranguejo, com custo inicial do equipamento de US\$ 10.863,00. Conclui-se que a carapaça de siri é uma fonte viável para extração de quitina e produção de quitosana.

Palavras-chave: Desmineralização, desacetilação, análise físico-química, TOPSIS, biopolímero.

ABSTRACT

Chitin is the second most abundant polysaccharide in nature, with chitosan being its main derivative. This study evaluated the potential use of crab shells (*Callinectes spp.*) for chitin extraction and chitosan production on a laboratory scale. The crab shells were demineralized using five concentrations of hydrochloric acid (HCl) at room temperature for 1 hour, in a 1:10 w/v ratio, with particle sizes of up to 3 mm. According to the TOPSIS method, the best demineralization condition was achieved with 1.5 mol/L HCl, resulting in a moisture content of 7.20±0.54%, N-chitin content of 60.55±6.84%, ash content of 6.65%, and a yield of 8.9%. The best deacetylation condition was with 40% NaOH, performed in an autoclave at 121°C for 15 minutes, resulting in a moisture content of 4.8±0.39%, a degree of deacetylation of 94.39±0.79%, solubility of 97.97%, yield of 86.94±0.97%, viscosity of 34.36±1.02mPa.s, water and fat retention capacities of 533.70±44.09% and 436.11±44.07%, respectively. The laboratory production cost for chitin extraction and chitosan production was \$8.30 and \$16.18, respectively, per 1 kg of crab shells, with an initial equipment cost of \$10,863.00. It is concluded that crab shells are a viable source for chitin extraction and chitosan production.

Keywords: Demineralization, deacetylation, physicochemical analysis, TOPSIS, biopolymer.

## 2.1 Introdução

A quitina ( $(C_8H_{13}O_5)_n$ ) é um dos polissacarídeos mais abundantes depois da celulose. Ela é composta por monossacarídeos de N-acetilglicosamina ligado por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. A quitina é um polímero rígido, branco e nitrogenado presente nos exoesqueletos de insetos e crustáceos, além de ser encontrada na parede celular de fungos e leveduras (JOHNEY, EAGAPPAN, RAGUNATHAN, 2017). Além disso, na natureza, podem ser encontradas  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina, porém a  $\alpha$ -quitina é a forma mais comum e explorada comercialmente dos crustáceos (ANITHA et al., 2014). Atualmente, cerca de  $10^{11}$  toneladas de quitina são produzidas a partir de resíduos de organismos aquáticos (BASTIAENS et al., 2019).

A quitosana ( $(C_6H_{11}O_5N)_n$ ) é um polissacarídeo derivado da N-desacetilação da quitina (DU et al., 2014), composta por monossacarídeos de D-glicosamina (GlcN, unidades desacetiladas) e N-acetil-D-glicosamina (GlcNAc, unidades acetiladas). Além disso, a proporção entre esses monossacarídeos serve como um indicador para distinguir a quitina da quitosana, pois para ser considerada quitosana, a quitina deve ser pelo menos 50% desacetilada e, portanto, conter pelo menos 50% de GlcN, o que afeta as propriedades químicas da quitosana (e.g. solubilidade e viscosidade) (MAO et al., 2017).

Além do mais, a quitina, um material não tóxico, possui várias características biomédicas, como biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de propriedades antifúngicas, antivirais e antimicrobianas (JOHNEY, EAGAPPAN, RAGUNATHAN, 2017). Devido a suas diversas propriedades físico-químicas, tanto a quitina quanto seu derivado, a quitosana, são aplicados em diversas áreas de interesse comerciais, tais como: na agricultura - é usada como fertilizante orgânico, biopesticida, auxilia no crescimento de plantas -; na biomedicina - auxilia no diagnóstico e tratamento de câncer, cicatrização, encapsulam medicamentos e engenharia de tecidos; na ambiental - adsorção de corantes, adsorção e imobilização de metais pesados, tratamento de águas residuais, decompõe compostos orgânicos e encapsulação de contaminantes orgânicos (DAVE et al., 2021); na área de cosméticos; indústria têxtil e de papel e na área de alimentos (SHAHRAJABIAN et al., 2021; LV et al., 2023; SIRAJUDHEEN et al., 2021; KULKA et al., 2023; ELAMRI et al., 2022).

Nesse sentido, empenham-se esforços para transformar os resíduos de crustáceos em produtos biológicos, agrícolas e industriais viáveis comercialmente. Nesse contexto, várias pesquisas são conduzidas com o objetivo de maximizar a utilização desses resíduos

para a produção de bioativos, como a quitina e a quitosana (AL SHAQSI et al., 2020 a, b; KHERBACHE et al., 2022, 2024). Entretanto, mesmo após anos de comercialização, ainda há muito o que se conhecer sobre a otimização dos processos de isolamento de quitina e quitosana a partir de resíduos de crustáceos. Logo, são necessários métodos viáveis que sejam eficazes na extração da quitina e na produção da quitosana, com pureza e qualidade adequada para aplicações comerciais (KHERBACHE et al., 2024).

Atualmente, o isolamento de componentes da carapaça de crustáceos, que contém entre 25% a 30% de quitina disponível, é economicamente valorizado (GBENEBOR et al., 2018). Nesse processo, os métodos químicos se tornam os mais adequados para isolar a quitina, devido à sua pureza, rendimento e custo-benefício, todavia eles ainda não estão totalmente padronizados (YANG et al., 2019; ISLAM, BHUIYA, ISLAM, 2017). Além disso, os métodos químicos para extração de quitina são semelhantes, mas há variações nas escolhas de ácidos e bases, proporções, concentração, tempo de incubação e temperatura (KUMAR, DOBRETSOV, DUTTA, 2019). O método químico consiste em duas etapas principais para o isolamento da quitina: desmineralização, utilizando ácido para remoção de carbonato e fosfato de cálcio; desproteínização, utilizando soluções alcalinas para remover proteínas; além de uma etapa adicional: despigmentação/desodorização, utilizando oxidantes fortes para retirar pigmentos e lipídios (YANG et al., 2019; ZHANG et al., 2024). Além do mais, para se obter quitosana, há a etapa de desacetilação, que utiliza soluções alcalinas concentradas para remover os grupos acetil das unidades de N-acetilglicosamina (KHERBACHE et al., 2024).

Desse modo para otimizar a extração de quitina e produção da quitosana dos resíduos de *Callinectes spp.* foram feitos os seguintes testes: 1) diferentes concentrações de ácido clorídrico na etapa de desmineralização, 2) diferentes concentrações de hidróxido de sódio na etapa de desacetilação, e 3) avaliação do custo de produção do protocolo de quitina e quitosana em escala laboratorial. Por fim este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial uso de carapaça de siri (*Callinectes spp.*) para a extração de quitina e produção de quitosana em escala laboratorial.

## **2.2 Material e Métodos**

### **2.2.1 Matéria-prima**

As carapaças de siri foram fornecidas por grupos de filetagem de Barra de Catuama localizada em Goiana, Pernambuco. Elas foram previamente cozidas para a

realização da filetagem. No laboratório, foram lavadas, secas ao sol, trituradas até 3 mm de diâmetro e conservadas em temperatura ambiente até o momento da elaboração de quitina.

### 2.2.2 Processo de extração de quitina

A etapa de desmineralização foi realizada de acordo com a metodologia de Al Shaqsi et al., (2020) modificada para as concentrações de ácido clorídrico (HCl), que é apresentado a uma solução de 36,5 g/mol, e na relação da solução. Foram testados cinco tratamentos com diferentes concentrações de HCl e cada tratamento consistiu em três repetições. As concentrações foram de 0,5 mol/L (C1), 1 mol/L (C2, controle), 1,5 mol/L (C3), 3 mol/L (C4) e 5 mol/L (C5) de HCl, por um hiato de 1 hora com agitação constante na relação de solução 1:10 (p/v) em temperatura ambiente; posteriormente foram lavadas com água corrente até atingirem pH 7,0.

Para a etapa de desproteínização foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) a 5% durante 2 horas com agitação constante na relação de solução 1:10 (p/v) em temperatura ambiente; após foram feitas lavagens com água corrente para remover vestígios de NaOH até a neutralidade (MOURA et al., 2006).

No processo de despigmentação/desodorização foi utilizado a metodologia de Oliveira, Silveira e Bortolato (2023). Utilizou-se uma solução de Hipoclorito de Sódio (NaClO) a 0,36% p/v, por 1 hora com agitação constante na relação de solução 1:10 (p/v) em temperatura ambiente, em seguida foram feitas lavagens com água corrente para retirar o excesso de reagente até atingir pH 7,0.

A secagem foi realizada em estufa à temperatura de 80°C por 4 horas, obtendo-se quitina seca (MOURA et al., 2006).

### 2.2.3 Processo de produção de quitosana

Na etapa de desacetilação foi utilizada a metodologia de Salman et al. (2018) com modificações na concentração de NaOH. Dessa forma foi utilizado a quitina do tratamento C3 para realizar os testes com três tratamentos (50% [C50, controle], 40% [C40] e 30% [C30] p/v NaOH) com três repetições na proporção de solução 1:10, utilizando autoclave a 121°C por 15 minutos, após a quitosana foi lavada sob vácuo com água destilada morna (50°C) até a neutralidade, por fim, a quitosana foi seca em estufa a

60°C durante 4 horas e armazenada em recipiente hermético.

#### 2.2.4 Grau de desacetilação (GD%)

O grau de desacetilação (GD%) se baseou na metodologia de Domard e Rinaudo (1983). Uma alíquota de quitosana foi misturada com brometo de potássio (1:1000) e comprimida em prato semitransparente com espessura de 0,5-1 mm. O GD% das quitosanas dos tratamentos C50, C40 e C30 foi determinado usando um espectrômetro de infravermelho de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (FTIR) com absorbâncias observadas A1655 e A3950 (associados aos grupos acetila e hidroxila). Por fim, para determinar o valor do GD% utilizou o modelo matemático a seguir:

[1]

$$GD\% = \left( \frac{A1655}{A3950} \right) \times \left( \frac{100}{1,33} \right)$$

#### 2.2.5 Capacidade de retenção à água e à gordura

Para determinar a capacidade de retenção à água (CLA) e à gordura (CLG), utilizou-se o método descrito por Salman et al. (2018). Inicialmente, foi pesado o tubo de centrífuga e adicionou-se 0,5g de quitosana dos tratamentos C50, C40 e C30 nele, junto com 10mL de água destilada para CLA e 10 mL de óleos comerciais: coco, girassol, milho e rícino, para CLG. Para cada tratamento, foram feitas três repetições, cada uma com uma duplicata. Em seguida, homogeneizou-se a solução usando um agitador de vórtice por 1 minuto para dispersar a amostra. Logo após, agitou-se o tubo três vezes a cada 10 minutos por 5 segundos, à temperatura ambiente. Por fim, foi centrifugado a 3000 rpm por 25 minutos, também à temperatura ambiente. O sobrenadante foi retirado utilizando uma pipeta automática e, em seguida, pesado, assim como o tubo foi pesado novamente. Com estes dados, calculou-se a CLA e CLG de acordo com as equações (2, 3):

[2]

$$CRA = \left( \frac{\text{água líquida (g)}}{\text{peso da amostra (g)}} \right) \times 100$$

[3]

$$CRG = \left( \frac{\text{gordura líquida (g)}}{\text{peso da amostra (g)}} \right) \times 100$$

### 2.2.6 Solubilidade em solução ácida (%)

Para determinação da solubilidade seguiu o protocolo estabelecido por Ahing e Wid (2016), com a inclusão de uma etapa adicional de secagem. Inicialmente, os papéis filtro destinados à filtração da quitosana foram pesados em uma balança de precisão de 0,0001. Em seguida, 1,0 g de quitosana foi dissolvida em 100 mL de solução de ácido acético a 1% e com um agitador magnético realizou a homogeneização. A solução ácida de quitosana foi filtrada usando um filtro de papel conectado a uma bomba de vácuo. Posteriormente, tanto a quitosana quanto o papel filtro foram secos em estufa a 60°C por um período de 4 horas. Após a secagem, ambos foram pesados novamente em uma balança de precisão de 0,0001. A solubilidade (%) foi calculada utilizando as seguintes equações (4, 5, 6):

[4]

*Insolúvel (g): peso final do papel filtro (g) – peso inicial do papel filtro (g)*

[5]

$$\text{Insolúvel (\%)} = \frac{\text{insolúvel (g)}}{\text{peso final da amostra (g)}} \times 100$$

[6]

$$\text{Solubilidade (\%)} = 100 - \text{insolúvel (\%)}$$

### 2.2.7 Viscosidade

A determinação da viscosidade foi feita seguindo a metodologia de Salman et al. (2018), logo utilizou 1g de quitosana em 100mL de ácido acético 1%, agitou durante 24h, após foi utilizado o viscosímetro digital a 25°C.

### 2.2.8 Análise de composição centesimal

Análises físico-químicas da carapaça de siri, além da quitina e da quitosana foram realizadas no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos (LEAAL), Departamento de Nutrição da Universidade Federal de Pernambuco. Os métodos analíticos da caracterização seguiram as normas da AOAC (1995), sendo eles: umidade (método gravimétrico), cinzas (método de mufla), nitrogênio total (método de Kjeldahl), em que se utilizou os fatores de conversão 11,49 [N-quitina], todos os parâmetros mensurados em gramas %. O protocolo foi realizado em duplicata e o resultado da análise

foi apresentado com média e desvio-padrão.

### 2.2.9 Determinação do rendimento (%)

O rendimento de quitina e quitosana foi determinado a partir da equação (8):

[8]

$$\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \times 100$$

Onde,

$P_f$  = Peso final da quitina ou da quitosana

$P_i$  = Peso inicial da carapaça ou da quitina

Foi determinado o rendimento da quitosana a partir da carapaça (c/q) e rendimento a partir da quitina (q/q).

### 2.2.10 Avaliação dos custos de produção de quitina e quitosana

Para avaliar o consumo energético do processo de produção de quitina e quitosana foram utilizadas as informações técnicas dos equipamentos. Estas informações foram obtidas através da ficha técnica ou no site do fabricante do equipamento. O consumo de energia (kWh) de cada equipamento foi calculado através da equação 9 e tabela 1. Considerou-se as tarifas de energia elétrica de baixa tensão, em quilowatt-hora, da Neoenergia Pernambuco, o valor do kWh para classe B3 comercial, serviços e outras atividades na modalidade consumo ativo de R\$ 0,76447000, conforme tarifas vigentes a partir de 14/05/2023 e Resolução Homologatória nº 3.195 de 09 de maio de 2023. Desta forma, pode-se estimar o custo de cada equipamento dentro do processo de extração de quitina e produção de quitosana (Equação 10). Os preços dos equipamentos empregados na produção de quitina e quitosana foram determinados com base nos valores comerciais encontrados nas lojas virtuais das marcas correspondentes durante o primeiro semestre de 2024. Todos os custos foram convertidos para dólares, utilizando a média do primeiro semestre de 2024, que foi de R\$5,05 por dólar.

[9]

$$\text{Consumo} = P \times \Delta t$$

[10]

$$\text{Custo} = \text{Consumo} \times \text{tarifa}$$

Onde,

P= potência do equipamento (kW);

$\Delta t$  = intervalo de tempo de uso (h)

Tabela 1: Potências e os respectivos intervalos de tempo de uso dos equipamentos utilizados para extração de quitina e produção da quitosana.

Equipamento	Potência (kW)	$\Delta t$ (h)
<b>Agitador de hélice</b>	0,072	6
<b>Balança digital</b>	0,007	0,282
<b>Capela</b>	0,14	6,583
<b>Estufa</b>	1	8
<b>Liquidificador</b>	0,6	0,33
<b>pHmetro</b>	0,088	0,33
<b>Autoclave</b>	2	0,5
<b>Bomba de vácuo</b>	0,25	0,5

Foi determinada a quantidade de reagentes utilizados em gramas e/ou mililitros para cada 100 g de carapaças.

Tabela 2: Quantidade de reagentes para cada 100g de carapaças.

Reagentes	Tratamentos								
	C1	C2	C3	C4	C5	C30	C40	C50	
<b>HCl (mL)</b>	42	83	125	249	414	-	-	-	
<b>NaOH (g)</b>	50	50	50	50	50	30	40	50	
<b>NaClO (mL)</b>	180	180	180	180	180	-	-	-	

C1 - 0,5 mol/L de HCl; C2 - 1,0 mol/L de HCl; C3 - 1,5 mol/L de HCl; C4 - 3 mol/L de HCl e C5 - 5 mol/L de HCl.

#### 2.2.12 Relação custo-benefício da extração de quitina e produção da quitosana

Para determinar o tratamento que possuiu o melhor custo-benefício para extrair quitina e produção da quitosana, foi utilizado o Método de Decisão Multicritério (MCDM - *Multicriteria Decision Making*). Para isso contou com o auxílio da técnica TOPSIS (*Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution*), conforme descrito por Hwang e Yoon (1981). Quatro critérios foram considerados na análise de quitina: taxa de cinzas (g%), N-quitina (g%), rendimento (%) e quantidade de reagente HCl (mL). Já

para quitosana foram considerados: GD (%), umidade (g%), rendimento (q/q%), CRA (%), CRG (%), solubilidade (%), viscosidade (mPa.s), ver equações 13 a 21 em Anexo.

### 2.2.13 Ensaio estatístico

Para a análise estatística, foram empregados os softwares PAST, na versão 4.16c, e RStudio, na versão 2024.04.1. Os resultados são apresentados como média e desvio-padrão.

- Quitina

O experimento avaliou cinco tratamentos (C1, C2, C3, C4, C5) com três repetições. Foram realizados os testes de Shapiro-Wilk e Levene para verificar normalidade e homogeneidade da variância e aplicado o transformador de Box-Cox para os dados de composição centesimal e rendimento quando necessário. Quando as premissas da ANOVA não foram atendidas, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis. Foi realizado o teste de Tukey para observar diferenças estatísticas entre os grupos para umidade e N-quitina; e teste de Dunn para rendimento e cinzas. A análise de componentes principais (PCA) identificou padrões de agrupamento entre variáveis de composição centesimal e rendimento. O coeficiente de correlação de Spearman avaliou a associação entre a variável cinzas com N-quitina, umidade e rendimento. Foi calculada uma regressão polinomial para os coeficientes de aproximação (CCi) das concentrações de quitina. O nível de significância estatística foi de 5%.

- Quitosana

Dados de GD, CLG, CLA, solubilidade, viscosidade, rendimentos e umidade dos três tratamentos com três repetições de quitosana foram inicialmente submetidos a análises de normalidade e homogeneidade da variância e quando necessário aplicou-se o transformador de Box-Cox. Dependendo dos resultados, aplicaram-se ANOVA ou Kruskal-Wallis. Testes *post-hoc* de Tukey ou Dunn identificaram diferenças estatísticas, com um nível de significância de 5%.

## 2.3. Resultados

Os resultados da composição centesimal de todos os tratamentos para extração de quitina foram apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Valores de média  $\pm$  desvio-padrão da composição centesimal e rendimento da quitina de cinco tratamentos na etapa de desmineralização. Letras minúsculas (a, b, c) diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ou Dunn ( $p < 0,05$ ).

Parâmetros	Tratamentos				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Umidade (g%)</b>	3,75±0,5b	4,83±1,18b	7,20±0,54a	6,72±0,86a	6,38±0,20a
<b>N-Quitina (g%)</b>	10,87±1,11b	16,58±1,86b	60,55±6,84a	69,78±1,67a	69,09±3,25a
<b>Cinzas (g%)</b>	73,60±1,77a	64,57±3,52a	8,25±4,12ab	1,11±0,68b	1,96±1,54b
<b>Rendimento (%)</b>	54,26±3,13ac	30,88±2,04c	9,45±1,31bc	8,45±0,61bc	9,47±0,21bc

C1 - 0,5 mol/L de HCl; C2 - 1,0 mol/L de HCl; C3 - 1,5 mol/L de HCl; C4 - 3 mol/L de HCl e C5 - 5 mol/L de HCl.

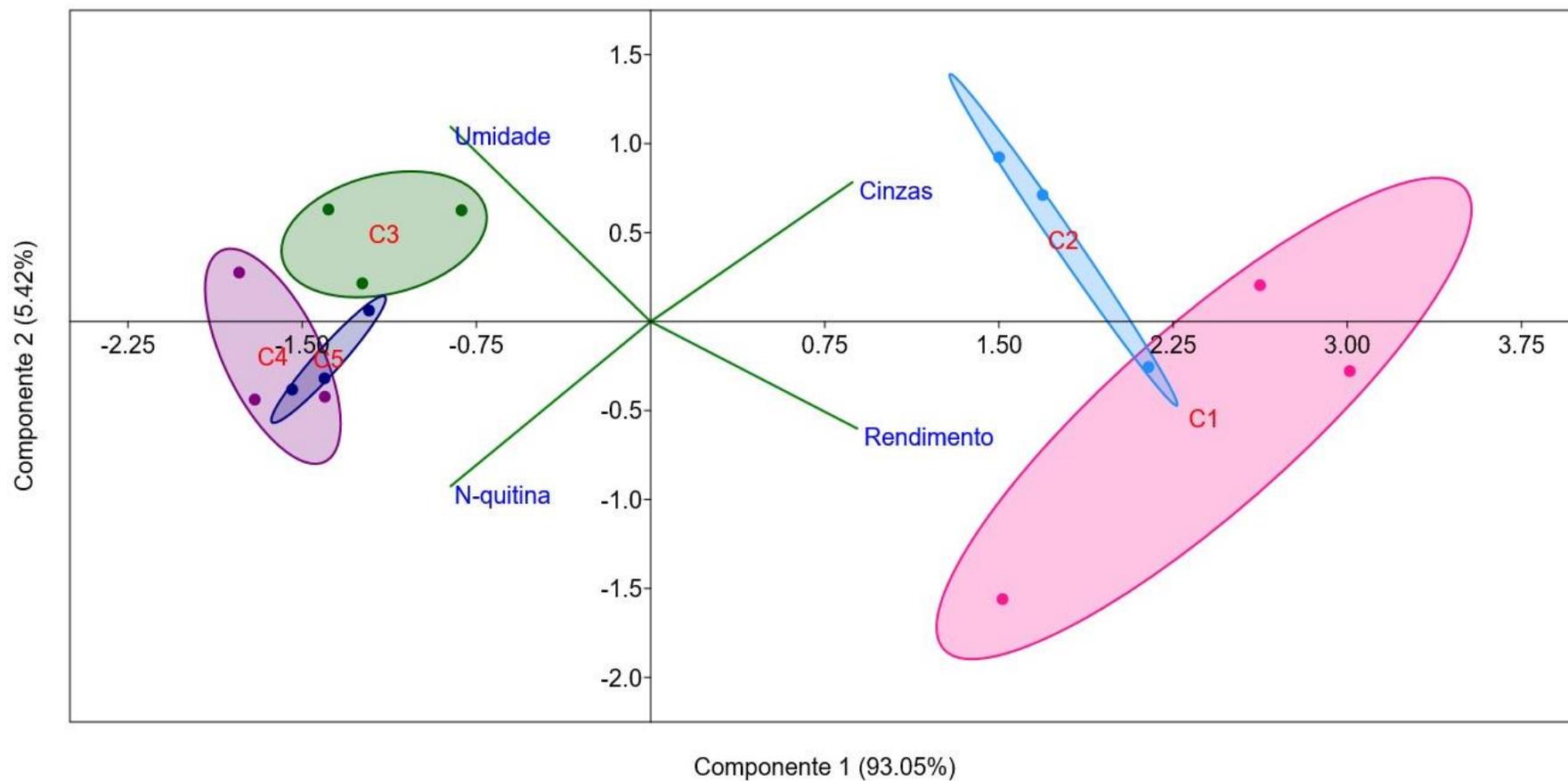
Os parâmetros da composição centesimal dos diferentes tratamentos apresentaram diferença estatística. Os tratamentos C1 e C2 apresentaram os maiores percentuais de cinzas, enquanto os tratamentos C4 e C5 foram os menores, no entanto o percentual de cinzas do tratamento C3 foi semelhante ao dos demais tratamentos. Com relação à N-quitina, C1 e C2 apresentaram menores taxas quando comparados aos tratamentos C3, C4 e C5. Sobre o rendimento, C1 diferiu estatisticamente dos tratamentos C3, C4 e C5.

A análise de componentes principais indicou um padrão de agrupamento que corroborou com os resultados dos testes estatísticos da composição centesimal e rendimento. Dessa forma foi identificado dois grupos principais: o primeiro grupo inclui os tratamentos C3, C4 e C5, que receberam maior contribuição dos parâmetros de umidade e N-quitina; assim possuindo uma relação linear forte. Já o segundo grupo, composto pelos tratamentos C1 e C2, destacou-se pela influência dos parâmetros de cinzas e rendimento (figura 1).

As correlações entre cinzas e os demais parâmetros apresentaram significância estatística. Sendo assim, foi revelada uma forte correlação negativa entre cinzas e N-quitina ( $R^2=-0,93$ ;  $S=1086$ ;  $p = 2.2^{-16}$ ), observa-se que conforme a quantidade de N-quitina aumenta, a quantidade de cinzas diminui. Observou-se uma correlação negativa moderada entre cinzas e umidade ( $R^2= -0,58$ ;  $S= 886$ ;  $p= 0,02529$ ), verificando-se que à medida que a quantidade de cinzas aumenta, a umidade a diminui. Já cinzas e rendimento apresentaram uma forte correlação positiva ( $R^2=0,83$ ,  $S= 97.587$ ,  $p = 0.0001494$ ), indicando que à medida que o percentual de cinzas diminui, o rendimento diminui.

Os dados de GD, umidade, cinzas, rendimentos, capacidade de retenção à água e à gordura, solubilidade e viscosidade da quitosana são apresentados na tabela 4.

Figura 1: Análise de Componentes Principais da quitina.



Elipses representam agrupamentos de amostras associadas a valores dos tratamentos (C1, C2, C3, C4 e C5). Elipse rosa (C1 - 0,5 mol/L de HCl), elipse azul (C2 [controle] - 1,0 mol/L de HCl), elipse verde (C3 - 1,5 mol/L de HCl), elipse roxa (C4 - 3 mol/L de HCl) e elipse azul marinho (C5 - 5 mol/L de HCl). Os vetores verdes indicam a direção e a magnitude da correlação das variáveis (umidade, cinzas, N-quitina e rendimento).

Tabela 4: Valores de média  $\pm$  desvio-padrão das propriedades físico-químicas, rendimento e capacidade de retenção à gordura da quitosana de três tratamentos com variações na etapa de desacetilação. Letras minúsculas (a, b) diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste Tukey ou Dunn ( $p < 0,05$ ).

Parâmetros	Tratamentos		
	C30	C40	C50
<b>GD (%)</b>	80,86 $\pm$ 15,20a	94,39 $\pm$ 0,79a	97,97 $\pm$ 0,78a
<b>Umidade (g%)</b>	4,68 $\pm$ 0,16a	4,8 $\pm$ 0,39a	4,39 $\pm$ 0,24a
<b>Rendimento Q/Q(%)</b>	88,69 $\pm$ 0,22a	86,94 $\pm$ 0,57a	88,62 $\pm$ 1,37a
<b>Rendimento C/Q (%)</b>	9,46 $\pm$ 0,04a	9,27 $\pm$ 0,12a	9,12 $\pm$ 0,75a
<b>CRA (%)</b>	590,26 $\pm$ 64,89a	533,70 $\pm$ 44,09ab	482,54 $\pm$ 45,56b
<b>CRG médio (%)</b>	531,88 $\pm$ 92,91a	436,11 $\pm$ 44,07b	466,41 $\pm$ 102,1b
<b>CRG 1 (%)</b>	553,16 $\pm$ 40,71a	430,04 $\pm$ 23,13b	573,54 $\pm$ 52,66a
<b>CRG 2 (%)</b>	426,82 $\pm$ 70,60a	396,79 $\pm$ 26,03ab	329,95 $\pm$ 59,31b
<b>CRG 3 (%)</b>	547,19 $\pm$ 105,78a	429,97 $\pm$ 49,56b	495,87 $\pm$ 36,49ab
<b>CRG 4 (%)</b>	600,35 $\pm$ 46,78a	487,64 $\pm$ 11,59b	466,27 $\pm$ 56,36b
<b>Solubilidade (%)</b>	93,98a	98,33a	97,19a
<b>Viscosidade (mPa·s)</b>	31,2 $\pm$ 0,43c	34,36 $\pm$ 1,02b	39,2 $\pm$ 1,34a

C30 (30% de NaOH); C40 (40% de NaOH); C50 (50% de NaOH). GD: Grau de desacetilação; Q/Q(%): relação quitina com quitosana; C/Q(%): relação carapaça com quitosana; CRA: capacidade de retenção a água; CRG: capacidade de retenção a gordura; CRG1: óleo de milho; CRG2: óleo de rícino CRG3: óleo de girassol e CRG4: óleo de coco.

Quanto aos parâmetros de GD, umidade, rendimentos e solubilidade foram semelhantes em todos os tratamentos.

O tratamento C30 apresentou o maior valor médio de CRA, seguido por C40, e C50 apresentou o menor valor. Houve diferença estatística entre C30 e C50, enquanto C40 se manteve intermediário, sem diferenças significativas em relação a ambos. Sobre CRG o C30 apresentou o maior valor médio, enquanto C40 e C50 tiveram valores significativamente menores, no CRG 1 e CRG 4, C30 também mostrou os maiores valores, com C40 tendo os menores resultados para todos os parâmetros.

O espectro de FTIR da quitina apresentou bandas em 1380  $\text{cm}^{-1}$  (deformação C-H<sub>3</sub>), 1658-1666  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O da amida I), e 3109  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento N-H). C30 apresentou picos em 1441  $\text{cm}^{-1}$  (deformação N-H), e em 3494  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento O-H e N-H). C40 e C50 apresentaram um estiramento na banda C=O, com um pico em 1658  $\text{cm}^{-1}$  e deformação na banda N-H com um pico em 1261  $\text{cm}^{-1}$ , além disso C40 apresentou estiramento na banda C-O com um pico em 1205  $\text{cm}^{-1}$ . A manutenção das bandas de deformação C-H<sub>3</sub> por volta de 1380  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento C-H entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  estão

presentes em todas as amostras. Além disso foram observadas bandas específicas do glicosídeo B(1→4) e do alongamento C-O E C-O-C absorvido entre 1074-1157  $\text{cm}^{-1}$  para todos os biopolímeros (figura 2).

O consumo energético para cada 1kg de carapaças de siri na extração de quitina e produção de quitosana em escala laboratorial foi de US\$ 8,30 e US\$ 16,18, respectivamente, além do custo dos equipamentos em US\$ 10.863,00 (tabela 5).

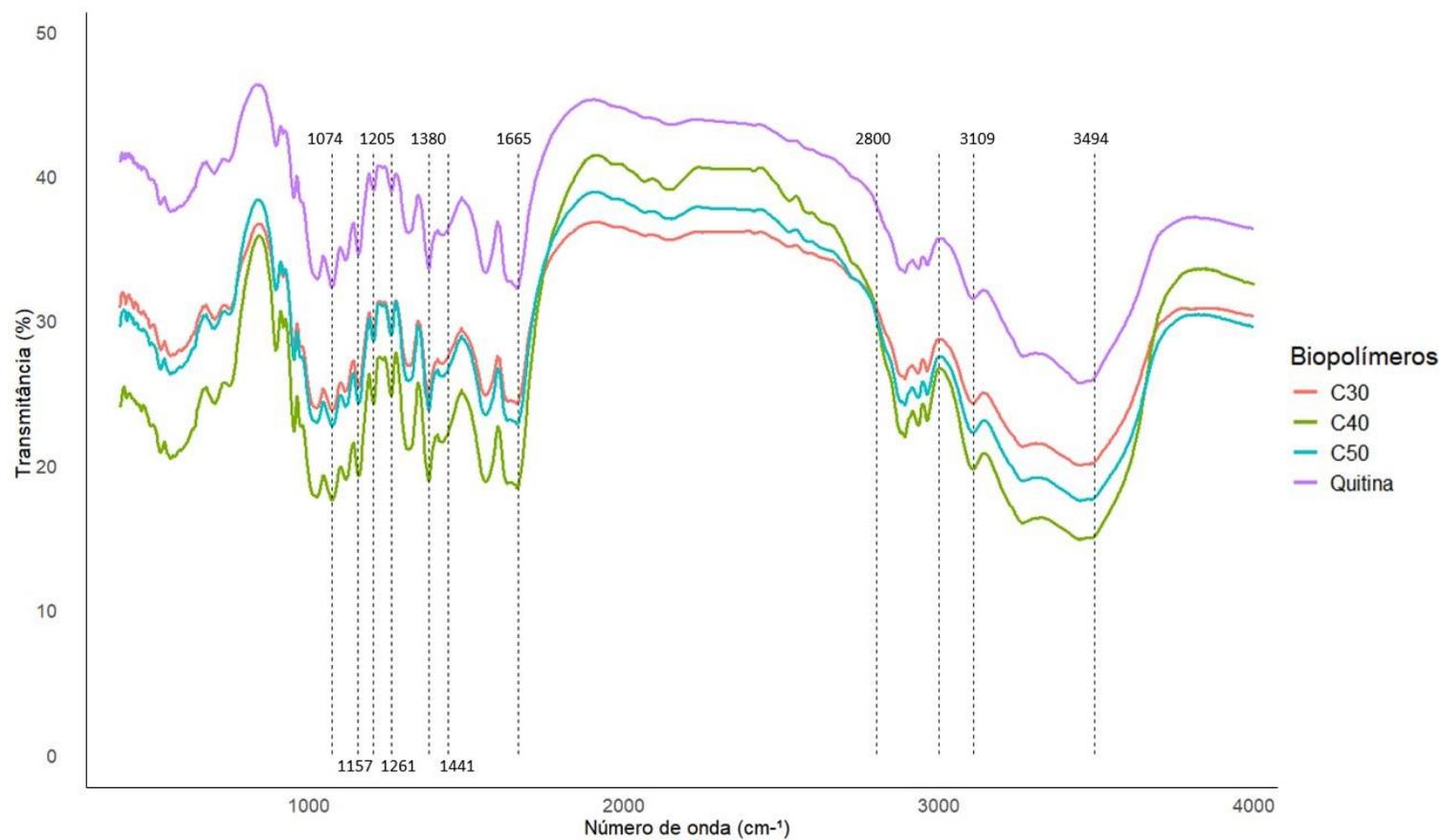
Tabela 5: Preços dos equipamentos e custos para extração de quitina e produção de quitosana.

<b>Equipamentos</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>	<b>Preço (R\$)</b>	<b>Custos (R\$) quitina</b>	<b>Custos (R\$) quitosana</b>
Agitador de hélice	RW 20 digital	Ika	5.374,00	0,33	-
Autoclave	AV-30	Phoenix Luferco	9.880,00	-	0,76
Bomba de vácuo	Q955V	Quimis	7.853,00	-	0,09
Balança digital	UX620H	Shimadzu	6.872,00	0,00	0,00
Capela	Q216-2	Quimis	10.572,00	0,64	0,06
Estufa	TE-394/1-MP	Tecnal	12.000,00	3,06	3,06
Liquidificador	BM 32 NR S	Bermar	1869,00	0,15	
pHmetro	B10P	SympHony	438,00	0,01	0,01
<b>Total (R\$)</b>			<b>54.858,00</b>	<b>41,90</b>	<b>81,70</b>
<b>Total (US\$)</b>			<b>10.863,00</b>	<b>8,30</b>	<b>7,88</b>

A partir da análise da técnica TOPSIS se observou que para quitina o tratamento C3 alcançou o maior valor de CCi (0,7), enquanto o tratamento C5 mostrou o menor valor (0,44). Esses resultados indicam que o tratamento C3 está mais próximo da solução ideal, enquanto o C5 possui o pior custo-benefício (Figura 3a). Além disso, de acordo com a equação polinomial ( $y = -0,0265x^2 + 0,1198x + 0,4949$ ) com  $R^2 = 0,66$ , a concentração ideal para atingir um CCi de 1 foi estimada em 2,19 mol/L. Essa estimativa considera os resultados práticos da composição centesimal e da quantidade de soluto.

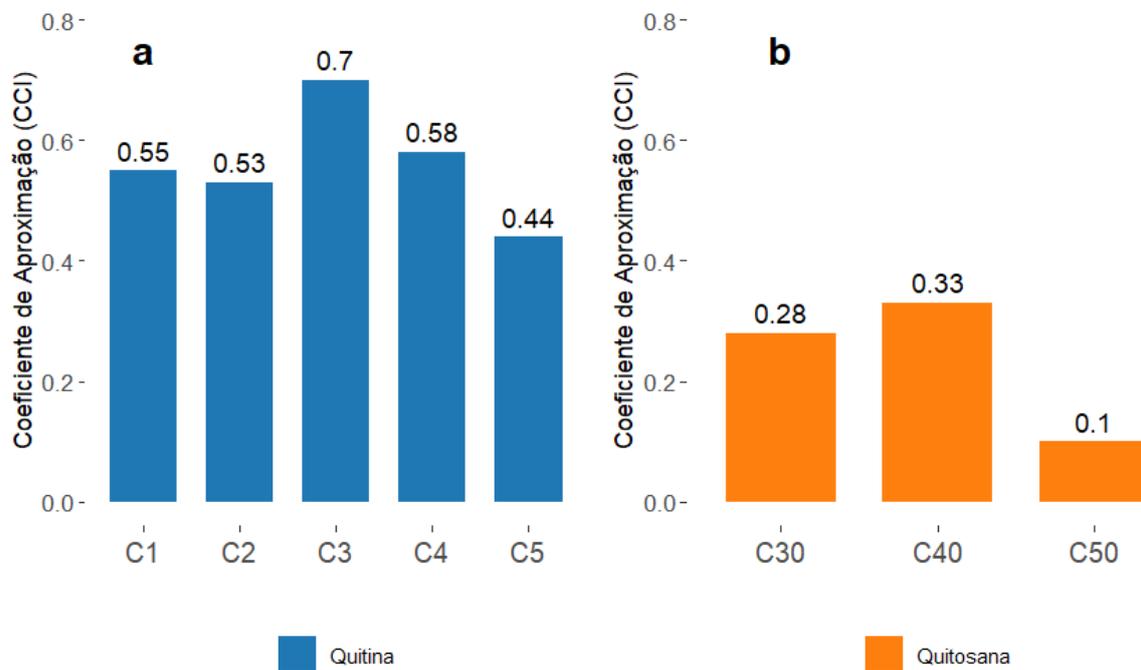
Para quitosana, o tratamento com concentração de 40% de NaOH apresentou o maior CCi (0,33), enquanto o menor CCi foi observado no tratamento com 50% de NaOH (0,10) (Figura 3b).

Figura 2: Espectros FTIR da quitina, quitosana com diferentes concentrações de NaOH.



Linha roxa quitina, linha vermelha C30 (30% NaOH), linha verde C40 (40% NaOH), e linha azul C50 (50% NaOH). Linhas pontilhadas destacam os picos de absorção.

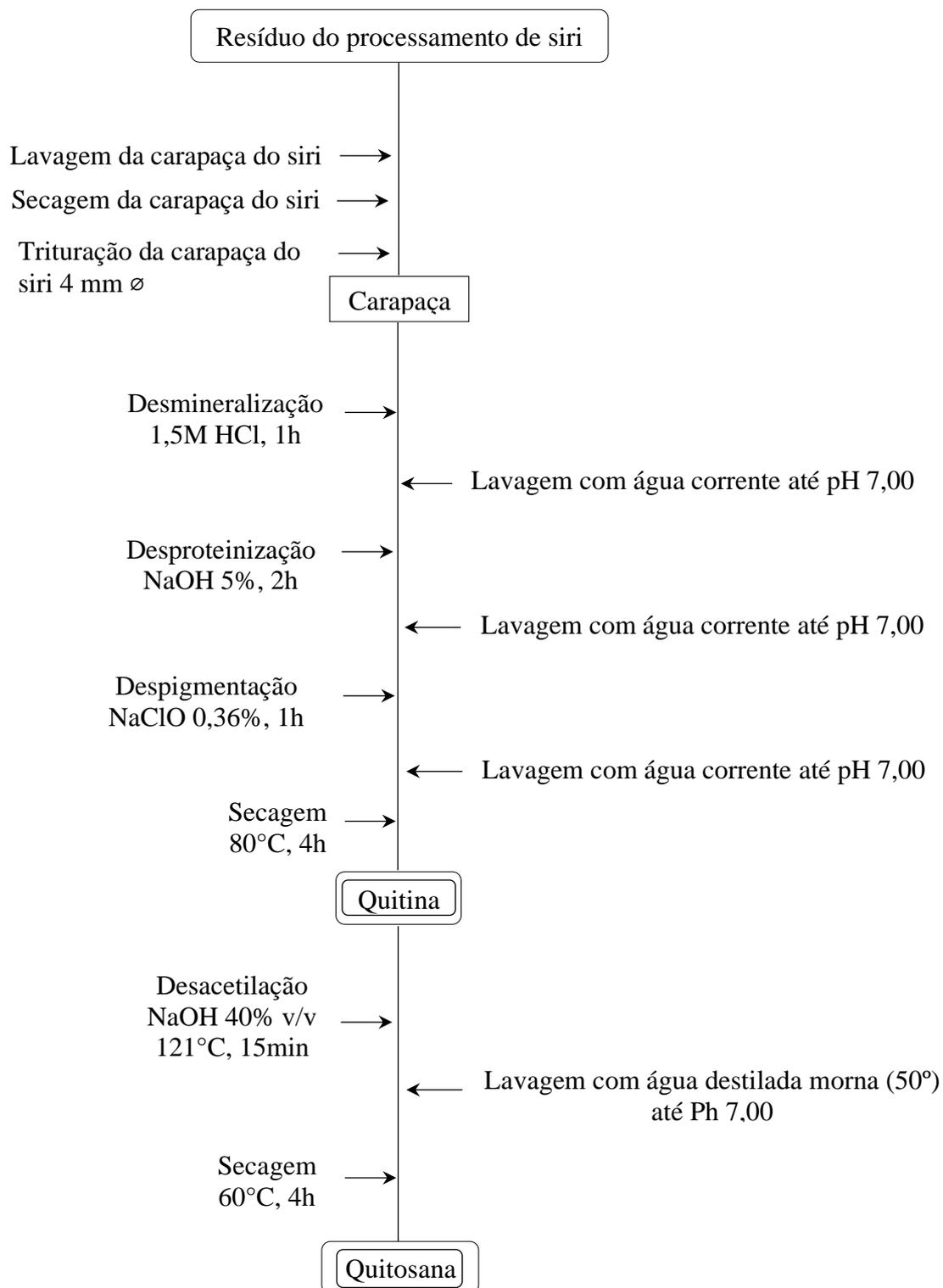
Figura 3: Coeficiente de Aproximação (CCI) nos diferentes tratamentos para extração de quitina e produção de quitosana.



C1 - 0,5 mol/L de HCl; C2 (controle) - 1,0 mol/L de HCl; C3 - 1,5 mol/L de HCl; C4 - 3 mol/L de HCl e C5 - 5 mol/L de HCl. C30 - 30% de NaOH; C40 - 40% de NaOH e C50 - 50% de NaOH.

Sendo assim, após todos os tratamentos experimentados, o procedimento esquemático que otimiza a desmineralização e desacetilação de quitina é apresentado na figura 4. Portanto, este estudo sugere que na desmineralização se utilize HCl 1,5 mol/L, na relação de solução 1:10 (p/v), com agitação por 1h em temperatura ambiente e desacetilação com NaOH 40%, na relação 1:10 (p/v) em autoclave a 121°C por 15 minutos.

Figura 4: Esquema para o uso de resíduos de carapaça de siri (*Callinectes spp.*) para extração de quitina e produção de quitosana.



## 2.4. Discussão

### 2.4.1 Teor de umidade (g%)

Em geral, os resíduos das carapaças de siris apresentam em torno de 21% de teor de umidade (PARTHIBAN et al., 2017). No entanto, podem ocorrer variações devido à estação do ano, ao clima ou às condições da matéria-prima (ISLAM et al., 2011).-A quitina tem a capacidade de reter água em sua estrutura interna, sendo a umidade uma das propriedades mais importantes devido à sua função de consolidação e compactação do polímero (MIR et al., 2011). Assim, o teor de umidade da quitina encontrada neste estudo foi inferior ao encontrado para siris (9,32%), camarões (8,31%) e moluscos (12,9%) (PARTHIBAN et al., 2017; ABDULKARIM et al., 2013), isso pode estar relacionado à etapa de secagem. Todavia, a presença de umidade depende das propriedades físico-químicas do material e da umidade do ambiente (Mir et al., 2011). A quitosana possui natureza higroscópica, que a leva a absorver umidade do ambiente quando exposta, devido à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, facilitada por certos grupos químicos em sua estrutura (SALMAN, ULAIWI e QAIS, 2018). Além disso, a quitosana do presente estudo está no padrão comercial aceitável, pois possui menos de 10% de umidade, o que permite maior tempo de conservação (IBITOYE et al., 2018).

### 2.4.2 Teor de cinzas

O principal objetivo do processo de desmineralização é remover minerais, predominantemente carbonato de cálcio e fosfato, utilizando soluções ácidas. A variação do conteúdo mineral pode ser atribuída ao tempo de reação, à temperatura, ao tamanho das partículas, à proporção amostra/solvente e, principalmente, para o presente estudo, à concentração de ácido.

No presente trabalho, a concentração de HCl de 1,5 mol/L mostrou-se eficaz para otimizar o processo de desmineralização, reduzindo significativamente o teor de cinzas, dentro da faixa ideal de 1 a 2 mol/L de HCl. A partir de concentrações de 2,5 mol/L, ocorre uma maior solubilização dos minerais presentes na matriz da quitina, além de uma intensificação da hidrólise da estrutura da quitina (BENHABILES et al., 2012). Ademais, concentrações muito elevadas de HCl podem provocar uma lixiviação excessiva, devido ao pH ácido. Nessas condições, causará hidrólise da quitina afetando suas propriedades (FLORES-ALBINO et al., 2012).

O teor de cinzas para o tratamento C3 foi maior do que o indicado para se obter quitosana de alta qualidade (<1%) (NO e MEYERS, 1995), visto que o teor de cinzas

residuais afeta a solubilidade e, conseqüentemente, reduz a viscosidade da quitosana. Assim, ainda são necessários ajustes no protocolo (e.g., concentração de ácido, aumento da temperatura ou diminuição do tamanho das partículas), visto que esses parâmetros possuem efeito significativo no teor de cinzas (KHERBACHE et al., 2022).

#### 2.4.3 N-quitina

O teor de quitina nas carapaças de crustáceos pode variar conforme a espécie, situando-se aproximadamente entre 15% e 40% (ZHANG et al., 2023). A quitina comercial isolada geralmente atinge uma pureza de 99% (XU; GALLERT; WINTER, 2008). Além disso, a determinação do conteúdo de N-quitina pelo método de Kjeldahl envolve a análise de outros componentes principais, como cinzas e umidade. A variação no teor de quitina calculado por este método pode depender do processamento aplicado às carapaças dos crustáceos, como secagem e cozimento prévios, ou se estavam frescas. Por exemplo, diferentes teores de quitina foram reportados por Díaz-Rojas et al. (2006) ao aplicarem pré-tratamentos para o isolamento da quitina: carapaças frescas (71,2%), carapaças cozidas (35,1%), carapaças secas ao calor (55%), e carapaças cozidas e secas ao calor (40%).

No presente estudo, as carapaças foram previamente cozidas durante o processo de filetagem e, posteriormente, secas ao calor, resultando em teores de quitina mais elevados quando tratadas com soluções a partir de 1,5 mol/L de HCl. No entanto, parece que este método de pré-tratamento, que envolve a combinação de altas temperaturas, reduz o teor de N-quitina (DÍAZ-ROJAS et al., 2006). Além do mais, a variação no teor de quitina também pode ser influenciada pela umidade da amostra. Moura et al. (2006) encontraram um percentual de N-quitina de apenas 9,4% em quitina úmida, destacando a importância das condições de análise quanto ao monitoramento do teor de umidade.

#### 2.4.4 Grau de desacetilação

A desacetilação da quitina, neste estudo, realizada sob altas pressões e temperaturas por autoclavagem, resultou em quitosana com elevado grau de desacetilação, tanto em soluções alcalinas concentradas a 50% quanto para soluções menos saturadas (40% e 30%). O grau de desacetilação pode variar entre 56% e 99%, sendo que 80% é considerado como quitosana de alta qualidade (NO, LEE, MEYERS, 2000; MAO et al., 2017). Este estudo apresentou quitosana de alta qualidade com valores de graus de desacetilação superiores a 80% em todos os tratamentos, equivalente ao

alcançado por Kherbache et al. (2024), (87,13%), ao utilizar metodologia semelhante para desacetilação de quitinas extraídas de carapaças de camarões. Destaca-se que os graus de desacetilação deste estudo com solução alcalina NaOH 40-50% apresentaram maiores valores quando comparado a outros que utilizaram quitinas extraídas de siri Puspawati e Simpen (2010), Pădurețu et al. (2019) e de camarão Yee et al. (2023), Poothawan e Lomthaisong (2015), com valores de 88,56%, 82,5%, 83,42% e 86,13%, respectivamente. Além disso, o presente estudo conseguiu uma otimização superior, uma vez que essas pesquisas utilizaram soluções alcalinas semelhantes ou mais concentradas (NaOH 50-60%).

Dessa forma, comparações realizadas com outros estudos revelam que um menor tempo de desacetilação em autoclave é ideal para a produção de quitosana de alta qualidade, pois maiores intervalos de reação podem causar hidrólise excessiva dos polímeros de quitosana, resultando na degradação do grupo amino e, conseqüentemente, menor GD, como observado por Rani, Agerwal e Negi (2010), ao utilizarem intervalos de reação de 1 a 3 horas de desacetilação, alcançando quitosanas com GD menor que 80%. Entretanto, além do tempo de reação, outros fatores podem alterar o grau de desacetilação da quitina, tais como: temperatura, concentração da solução alcalina, proporção sólido/líquido e qualidade da quitina (Salman et al., 2018).

#### 2.4.5 FTIR

As bandas observadas no presente estudo para quitosanas desacetiladas com diferentes concentrações de NaOH, bem como quitina também foram verificadas em outros estudos (BARBOSA et al., 2019; DONG et al., 2001; ZHANG et al., 2005; HEIDARI et al., 2016; POOTHAWAN e LOMTHAISONG, 2015; KHERBACHE et al., 2024; DUARTE et al., 2002, CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2018). O alongamento dos grupos OH e NH, observado entre os números de onda 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , foi identificado em quitosanas de estudos anteriores devido ao processo de desacetilação da quitina. Esse procedimento remove os grupos acetil, resultando na presença de grupos hidroxila (OH) e amina ( $\text{NH}_2$ ) livres na estrutura da quitosana. As vibrações de alongamento nas bandas  $\text{CH}_2$  (metileno) e  $\text{CH}_3$  (metila), entre os números de onda 2850 a 2975  $\text{cm}^{-1}$ , também são comumente observadas em outras quitosanas. Além disso, quitinas apresentaram picos na banda C=O entre os números de onda 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ , devido à presença do grupo amida 1 ( $\text{CONH}_2$ ). Tanto para quitina quanto para quitosana, entre os números de onda 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$ , foram observadas deformações da banda N-H. Da mesma forma, nos números

de onda 1380-1365  $\text{cm}^{-1}$ , foram registrados picos que representam as vibrações de deformação simétrica das ligações C-H no grupo metila. Outrossim, picos nas bandas C-O-C e C-O, presentes nos números de onda entre 1000-1150  $\text{cm}^{-1}$  e 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, também foram identificados em ambos os polímeros. Essas bandas correspondem a ligações éter e álcoois, comuns em estruturas contendo ligações glicosídicas, como polissacarídeos e outros carboidratos, como quitina e quitosana.

#### 2.4.6 Solubilidade

A solubilidade da quitosana obtida a partir de concentrações alcalinas fortes (40-50% NaOH) e ácido acético a 1%, a partir da carapaça de camarão, resulta em solubilidade próxima de 100% (KHERBACHE et al., 2024; YEE et al., 2023; PĂDUREȚU et al., 2019; SALMAN et al., 2018; PARTHIBAN et al., 2017). Segundo Ahing et al. (2016) uma quitosana de qualidade possui solubilidade maior do que 97%. Neste estudo, as quitosanas obtidas a partir de quitinas desmineralizadas com 1,5 mol/L de HCl alcançaram solubilidades superiores a 97,25%, resultados semelhantes aos encontrados por Puspawati e Simpen (2010) (98%) utilizando a mesma concentração de HCl. Isso se deve a maior retirada de minerais, que influencia na solubilidade da quitosana. Em contrapartida, Parthiban et al. (2017) obtiveram uma solubilidade de 85,25% para siri utilizando ácido acético a 1%, devido à desmineralização não efetiva, resultando em um alto conteúdo de cinzas residuais na quitosana.

Além disso, o aumento da concentração alcalina na desacetilação da quitina modifica suas propriedades físico-químicas e funcionais, removendo o grupo acetila e favorecendo a produção de mais grupos amino primários, o que aumenta a solubilidade em meios ácidos. Soluções entre 50-60%, com intervalo entre 10-15 minutos usando ácido acético a 1%, podem obter quitosana com solubilidade de até 95% (PĂDUREȚU et al., 2019). No entanto, para este estudo, observaram-se valores de solubilidade semelhantes para todas as concentrações de NaOH testadas. Isso pode ter ocorrido devido ao uso de alta temperatura na etapa de desacetilação, o que promove a quebra de ligações de hidrogênio, possibilitando uma quitosana com maior taxa de dissolução (YEE et al., 2023). Além do grau de desacetilação e temperatura, existem outros fatores que alteram a solubilidade da quitosana, tais como: cinzas residuais, tempo de desacetilação, proporção soluto/solvente e tamanho das partículas (ZARGAR, ASGHARI, DASHTI, 2015).

#### 2.4.7 Capacidade de retenção à água e à gordura

A capacidade da quitosana de reter gordura e água é um parâmetro importante, pois serve como agente emulsificante em várias aplicações, como processamento de alimentos ou fármacos (SALMAN et al., 2018). Quitosanas desacetiladas com NaOH entre 40 e 50% provenientes de siri apresentaram CRA entre 554 a 775,89% e CRG entre 215 a 598% para os óleos de soja, milho e oliva (PERYAANAAN et al., 2023; EWAIS et al., 2023 ab; HAMDY et al., 2017; ZAGHBI, 2022; TAMZI et al., 2020). Já quitosanas desacetiladas com NaOH entre 45 a 80% provenientes de camarão apresentaram CRA entre 197,4 a 762% e CRG entre 174,2 a 704% para os óleos de soja, milho, girassol, rícino, coco e azeite (SALMAN et al., 2018; AKITAR et al., 2017; DARZI et al., 2022; EWAIS et al., 2023a).

O grau de desacetilação interfere na capacidade da quitosana se ligar a moléculas de água e reter gorduras, dessa forma valores inferiores de CRA e CRG indicam baixo grau de desacetilação (SALMAN et al., 2018). Dessa forma, as quitosanas extraídas com alta grau de desacetilação são mais reativas eletronicamente devido ao aumento dos grupos amino hidrofílicos na cadeia molecular da quitosana, resultando na formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água e mostrando melhor higroscopicidade e retenção de umidade (LI et al, 2021; EWAIS et al., 2023a).

Além disso, outros fatores como presença de íons residuais do NaOH, temperatura, pressão podem interagir com a relação da capacidade de retenção de líquidos e gorduras e o grau de desacetilação da quitosana, bem como as flutuações podem ser atribuídas à cristalinidade da quitosana, à diferença na quantidade de grupos formadores de sal e presença de proteínas (PUSPAWATI e SIMPEM, 2010; EWAIS et al., 2023b; MULEY et al., 2015).

Outrossim, diferenças nos resultados observados neste estudo e estudos anteriores podem ser atribuídas ao tipo de óleo usado no ensaio, como também aos diferentes táxons e protocolos de preparação da quitina e quitosana (KUMARI et al., 2017), visto que a ordem das etapas de processamento afeta CLG e CLA, recomendando seguir na ordem de desmineralização, desproteínização, desacetilação e por último despigmentação (PERYAANAAN et al., 2023; ZAGHBI, 2022).

Neste estudo foi observado valores de CLA maiores do que o valor médio de CLG, isso pode ser atribuído ao fato de que a água tem uma polaridade maior do que o óleo, causando uma maior fixação da água aos grupos amina e hidroxila da cadeia de quitosana (EWAIS et al., 2023b).

Ressalta-se que os valores de CRA e CRG das quitosanas do presente estudo estão dentro dos padrões das quitosanas comerciais, pois quitosanas comerciais obtidas a partir de diferentes resíduos marinhos apresentaram CRA entre 340 a 923,58% e CRG entre 264,4 a 743,92 para os óleos soja, milho, girassol e oliva (SHAVANDI et al., 2015; MULEY et al., 2015; MARKOVIC et al., 2017). Quitosana com alto CRG pode ser usada como um alimento ou suplemento nutricional (RASWEEFALI et al., 2021). Além disso, novos protocolos estão otimizando CRA 15% superior para siris comparados a quitosanas comerciais (EWAIS et al., 2023a).

#### 2.4.8 Viscosidade

Quitosanas com viscosidade reduzida desempenham diversas funções fisiológicas, como inibição do crescimento de células tumorais, redução do colesterol e aumento da imunidade (Hajji et al., 2015). A utilização de altas temperaturas e pressão tem sido favorecida na obtenção dessas quitosanas devido à sua capacidade de reduzir a viscosidade. Estudos demonstraram que o tratamento com altas temperaturas pode despolimerizar a estrutura da quitosana e desacetilar entre 80% e 98% em apenas 30 minutos de exposição (SJOHOLM, COONEY, MINTEER, 2009). Este efeito também foi observado por Salman et al. (2018) em quitosanas desacetiladas com 50% de NaOH em autoclave, que alcançaram uma viscosidade de 19 centipoises (cps).

Salienta-se que o aumento do grau de desacetilação está associado a viscosidade reduzida (NO, LI, MEYERS, 2000). Entretanto, Ewais et al. (2023b) destacam a natureza antagônica entre viscosidade e grau de desacetilação, ao observarem uma viscosidade intrínseca de 15,9 dL/g para quitosanas de siri com um grau de desacetilação de 83,8%.

A presença residual de cinzas também é um aspecto a ser considerado, especialmente em quitosanas derivadas de carapaças de siri, que tendem a conter quantidades substanciais de minerais. Parthiman et al. (2017) compararam quitosanas de siri com outras espécies de camarões, encontrando valores menores de viscosidade para as quitosanas de siri (465 cps) em comparação com camarões (2600 a 5300 cps). Embora o presente estudo não tenha fornecido os teores de cinzas residuais das quitosanas analisadas, é sabido que os valores de cinzas do tratamento de quitina escolhido foram acima do valor indicado. Além do mais, um aumento na concentração de solução de NaOH, especialmente em altas temperaturas (>100°C) e longos tempos de reação (>30 min), pode resultar na reversão do processo de desmineralização, reintroduzindo minerais na quitina desacetilada (TOAN, 2009).

#### 2.4.9 Rendimento

O aumento da concentração do ácido foi o principal parâmetro observado para as menores porcentagens de rendimento (AL SHAQSI et al., 2020b), visto que tratamentos com concentrações menos do que 1,0 mol/L de HCl apresentaram maiores rendimentos, todavia com menores taxas de desmineralização. No entanto, os rendimentos das quitinas com concentrações maiores do que 1,5 mol/L de HCl foram semelhantes ao encontrado por Fadlaoui et al. (2019) (8,3%) para caranguejo (*Potamon algeriense*), porém inferior ao encontrado por Parthiban et al. (2017) e Al Shaqsi et al. (2020b) para outras espécies de siri *Scylla serrata* 14,5% e *Portunidae segnis* 18,2%, respectivamente. Embora o presente estudo tenha seguido a sequência indicada para os processos de extração, visando manter a adesão da proteína à quitina para prevenir uma hidrólise excessiva e aumentar o rendimento durante a extração de cinzas (LERTSUTTHIWONG et al., 2014), o rendimento obtido foi considerado baixo em comparação com outros estudos. Isso se deve à perda de partículas de quitina durante o processo de lavagem, resultando em um menor rendimento. Além disso, as carapaças foram submetidas a um processo prévio de cocção, o qual também contribuiu para a diminuição do rendimento (FADLAOUI et al., 2019).

No presente estudo, o rendimento de quitosana calculado a partir do peso inicial das carapaças de siri foi maior do que o observado por Fadlaoui et al. (2019) para caranguejo (5,9%) e por Hoqani et al. (2021) para camarão (5,31%); no entanto, foi inferior ao obtido por Kherbache et al. (2024) para camarão (16%). Ao considerar o rendimento calculado a partir da quitina, o presente estudo obteve valores superiores ao encontrado por Salman et al. (2018) (64%), que já considerava o seu rendimento elevado, utilizando o mesmo método de desacetilação a partir de quitinas extraídas de carapaças de camarões.

Salienta-se que o método utilizado no presente trabalho para a desacetilação da quitina, que empregou alta temperatura e menor tempo de reação, resultou em maior rendimento de quitosana. Métodos que utilizam tempos de reação mais curtos reduzem a perda de massa da amostra durante a desacetilação, além de causar menor degradação térmica, assim aumentando o rendimento (SALMAN e KHALEEL, 2009). Além disso, Parthiban et al. (2017) observaram que o rendimento de quitosana varia de acordo com diferentes táxons, sendo que resíduos de carapaças de camarão apresentaram maior rendimento de quitosana do que os de siri e esquilas.

#### 2.4.10 Avaliação dos custos de produção de quitina e quitosana

Os custos energéticos e com equipamentos para a produção de quitina e quitosana a partir de carapaças de camarão em países da América Latina e Europa, demonstraram uma taxa de retorno positiva, com o período de retorno geralmente alcançado entre os 3 e 4 anos; o custo para a produção de 1 kg de quitosana varia de 8 a 14 dólares (GOMEZ-RIOS, BEZERRA-ZAPATA, RIOS-ESTEPA, 2017; RIOFRIO, ALCIVAR, BAYKARA, 2021), valores significativamente menores em comparação aos observados no presente estudo. Essa diferença pode ser atribuída aos conceitos de escala, uma vez que estudos anteriores focaram na produção em grandes volumes, resultando em redução de custos de reagentes e outros componentes em níveis industriais. Além disso, fatores econômicos como a taxa de risco do país e a metodologia de investimento podem variar as análises de custos projetados em até 20%; à vista disso o custo de produção estimado para países sul-americanos se situa entre 10 e 11 dólares por quilograma de quitosana, com um preço de venda de 58 dólares, o que é considerado competitivo no mercado (MORENO, 2019). Além disso, uma análise temporal de 30 anos na indústria de produção de quitosana reportou um custo médio de fabricação de 11,5 dólares por quilograma (RIOFRIO, ALCIVAR, BAYKARA, 2021, apud ROBERTS et al., 2008).

Outrossim, o método TOPSIS se torna importante na indústria devido às consequências irreparáveis de decisões equivocadas. Ao utilizar essa abordagem de classificação, observou-se a racionalidade e previsibilidade da influência da adição de diferentes concentrações de reagentes nos parâmetros físico-químicos da quitina e quitosana. Esta metodologia já é aplicada em outros estudos que utilizam quitosana em diversos produtos alimentícios para resolver desafios de tomada de decisão multicritério (ANSARIFAR et al., 2015). Além disso, essa ferramenta é recomendada para uso na área de biopolímeros, pois facilita a seleção dos materiais brutos mais adequados (RIERA e PALMA, 2021).

O método TOPSIS varia de 0 a 1, sendo que, no presente estudo, a maior pontuação encontrada para os testes de isolamento de quitina foi 0,7. Em termos de custo-benefício, o tratamento ideal seria aproximadamente 2,19 mol/L. É viável considerar essa concentração, pois a zona crítica, onde pode ocorrer lixiviação excessiva, começa a partir de 2,5 mol/L de HCl (BENHABILES et al., 2012). Sobre a desacetilação outros estudos também utilizaram concentração de NaOH 40%, observaram resultados físico-químicos

e rendimento satisfatórios (Pădurețu et al., 2014; Aktar et al., 2017; Li et al., 2021; Fernandes et al., 2023)

## 2.5. Conclusão

Portanto, a avaliação dos custos de produção indicou que o tratamento com 1,5 mol/L de HCl e 40% de NaOH apresentou o melhor custo-benefício, reduzindo o conteúdo de cinzas e aumentando as taxas de N-quitina na etapa de desmineralização. Já na desacetilação os grupos amina e hidroxila foram elevados apresentando grau de desacetilação de 94,39%. O rendimento na extração de quitina foi de 8,9%, enquanto que na produção de quitosana foi 86,94%. Estes resultados são promissores e as carapaças de siri (*Callinectes spp.*) se mostrou ser uma fonte de quitina viável.

## 2.6. Referências bibliográficas

- ABDULKARIM, A.; ISA, M.T.; ABDULSALAM, S.; MUHAMMAD, A., J.; AMEH, A. O. Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from Mussel Shell, **Civil and Environmental Research**, v.3, n. 1, p. 108- 114, 2013.
- AHING, F. A.; WID, N. Extraction and characterization of chitosan from shrimp shell waste in Sabah. **Transactions on Science and Technology**, v. 3, n. 1-2, p. 227-237, 2016.
- AKTAR, J.; HASAN, Z.; AFROZ, T.; E PRAMANIK, K. Application of gamma radiation and physicochemical treatment to improve the bioactive properties of chitosan extracted from shrimp shell. **Nukleonika**, v. 62, n. 4, p. 245-251, 2017.
- AL HOQANI, H. A. S.; NOURA, A. S.; HOSSAIN, M. A.; AL SIBANI, M. A. Isolation and optimization of the method for industrial production of chitin and chitosan from Omani shrimp shell. **Carbohydrate research**, v. 492, p. 108001, 2020.
- AL SHAQSI, N. H. K.; AL HOQANI, H. A. S.; HOSSAIN, M. A.; AL SIBANI, M. A. Isolation, characterization and standardization of demineralization process for chitin polymer and minerals from the crabs waste of *Portunidae segnis*. **Advances in Biomarker Sciences and Technology**, v. 2, p. 45-58, 2020.
- AL SHAQSI, N. H. K.; AL HOQANI, H. A. S.; HOSSAIN, M. A.; AL SIBANI, M. A. Optimization of the demineralization process for the extraction of chitin from Omani *Portunidae segnis*. **Biochemistry and Biophysics Reports**, v. 23, p. 100779, 2020.
- ANITHA, A.; SOWMYA, S.; KUMAR, P. S.; DEEPTHI, S.; CHENNAZHI, K. P.; EHRlich, H.; TSURKAN, M.; JAYAKUMAR, R. Chitin and chitosan in selected biomedical applications. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 9, p. 1644-1667, 2014.
- ANSARIFAR, E.; SHAHIDI, F.; MOHEBBI, M.; RAZAVI, S. M.; ANSARIFAR, J. A new technique to evaluate the effect of chitosan on properties of deep-fried Kurdish cheese nuggets by TOPSIS. **LWT-food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 1211-1219, 2015.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists**. 16th ed. Washington, 1995.
- BARBOSA, H. F.; FRANCISCO, D. S.; FERREIRA, A. P.; CAVALHEIRO, É. T. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees of deacetylation by coupled TG-FTIR. **Carbohydrate polymers**, v. 225, p.

115232, 2019.

BASTIAENS, L.; SOETEMANS, L.; D'HONDT, E.; ELST, K. Sources of chitin and chitosan and their isolation. **Chitin and chitosan: Properties and applications**, p. 1-34, 2019.

BENHABILES, M. S.; SALAH, R.; LOUNICI, H.; DROUCHE, N.; GOOSEN, M. F. A.; e MAMERI, N. Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste. **Food hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 48-56, 2012.

CZECHOWSKA-BISKUP, R.; WACH, R. A.; ROSIAK, J. M.; ULAŃSKI, P. Procedure for determination of the molecular weight of chitosan by viscometry. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, n. 23, p. 45-54, 2018.

DARZI A, H.; MOTAMEDZADEGAN, A.; PIRDASHTI, M.; SHAHROKHI, B.; e ARZIDEH, S. M. Extraction and Physicochemical Characterization of Chitosan from *Litopenaeus vannamei* Shells. **Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol**, v. 41, n. 10, 2022.

DAVE, U.; SOMANADER, E.; BAHARLOUEI, P.; PHAM, L.; RAHMAN, M. A. Applications of chitin in medical, environmental, and agricultural industries. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 9, n. 11, p. 1173, 2021.

DÍAZ-ROJAS, E. I.; ARGÜELLES-MONAL, W. M.; HIGUERA-CIAPARA, I.; HERNÁNDEZ, J.; LIZARDI-MENDOZA, J.; GOYCOOLEA, F. M. Determination of chitin and protein contents during the isolation of chitin from shrimp waste. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, n. 5, p. 340-347, 2006.

DOMARD, A.; RINAUDO, M. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 5, n. 1, p. 49-52, 1983.

DONG, Y.; XU, C.; WANG, J.; WANG, M.; WU, Y.; RUAN, Y. Determination of degree of substitution for N-acylated chitosan using IR spectra. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 44, p. 216-224, 2001.

DU, J.; TAN, E.; KIM, H. J.; ZHANG, A.; BHATTACHARYA, R.; YAREMA, K. J. Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyether sulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation. **Carbohydrate polymers**, v. 99, p. 483-490, 2014.

DUARTE, M. L.; FERREIRA, M. C.; MARVAO, M. R.; ROCHA, J. An optimized method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. **International journal of biological macromolecules**, v. 31, n. 1-3, p. 1-8, 2002.

- ELAMRI, A.; ZDIRI, K.; HAMD AOUI, M.; HARZALLAH, O. Chitosan: A biopolymer for textile processes and products. **Text Res J**, v. 93, n. 2, p. 004051752211273, 2022.
- ELIBÜYÜK, U.; BULUT, M. O. Production of chitosan the crab chitin. **Erzincan University Journal of Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 213-219, 2017.
- EWAIS, A.; ABDEL GHANY, A. G.; SABER, R.; SITOHY, M. Fully Deacetylated Chitosan From Shrimp And Crab Using Minimum Heat Input. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 321-337, 2023.
- EWAIS, A.; SABER, R. A.; ABDEL GHANY, A.; SHARAF, A.; e SITOHY, M. High quality, low molecular weight shrimp and crab chitosans obtained by short-time holistic high-power microwave technology. **SN Applied Sciences**, v. 5, n. 12, p. 365, 2023.
- FADLAOUI, S.; EL ASRI, O.; MOHAMMED, L.; SIHAME, A.; OMARI, A.; MELHAOUI, M. Isolation and characterization of chitin from shells of the freshwater crab *Potamon algeriense*. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, n. 24, p. 23-35, 2019.
- FLORES-ALBINO, B.; ARIAS, L.; GÓMEZ, J.; CASTILLO, A.; GIMENO, M.; SHIRAI, K. Chitin and L (+)-lactic acid production from crab (*Callinectes bellicosus*) wastes by fermentation of *Lactobacillus* sp. B2 using sugar cane molasses as carbon source. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 35, p. 1193-1200, 2012.
- GBENEBOR, O. P.; ADEOSUN, S. O.; ADEGBITE, A. A.; AKINWANDE, C. Organic and mineral acid demineralizations: effects on crangon and *Liocarcinus vernalis*–sourced biopolymer yield and properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 6, p. 837-845, 2018.
- GÓMEZ-RÍOS, D; BARRERA-ZAPATA, R; RÍOS-ESTEPA, R. Comparison of process technologies for chitosan production from shrimp shell waste: A techno-economic approach using Aspen Plus®. *Food and Bioproducts Processing*, v. 103, p. 49-57, 2017.
- HAJJI, S.; GHORBEL-BELLAAJ, O.; YOUNES, I.; JELLOULI, K.; NASRI, M. Chitin extraction from crab shells by *Bacillus* bacteria. Biological activities of fermented crab supernatants. **International journal of biological macromolecules**, v. 79, p. 167-173, 2015
- HAMDI, M.; HAJJI, S.; AFFES, S.; TAKTAK, W.; MAÂLEJ, H.; NASRI, M.; e NASRI, R. Development of a controlled bioconversion process for the recovery of chitosan from blue crab (*Portunus segnis*) exoskeleton. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 534-548, 2018.
- HEIDARI, F.; RAZAVI, M.; BAHROLOLOOM, M. E.; TAHRIRI, M.;

- RASOULIANBOROUJENI, M.; KOTURI, H.; TAYEBI, L. Preparation of natural chitosan from shrimp shell with different deacetylation degree. **Materials Research Innovations**, v. 22, n. 3, p. 177-181, 2018.
- HWANG, C.; YOON, K. **Multiple attribute decision making: methods and applications a state-of-the-art survey**. Springer Science & Business Media, 2012.
- IBITOYE, E. B.; LOKMAN, I. H.; HEZMEE, M. N. M.; GOH, Y. M.; ZUKI, A. B. Z.; JIMOH, A. A. Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan isolated from house cricket. **Biomedical Materials**, v. 13, n. 2, p. 025009, 2018.
- ISLAM, S.; BHUIYAN, M. A. R.; ISLAM, M. N. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, p. 854-866, 2017.
- ISLAMA, M.M.; SHAH, M.D.; MASUMB, M.; MAHBUBUR R.; ASHRAFUL I. M. M.D.; SHAIKHC, A.A.; ROYA, S.K. Preparation of Chitosan from Shrimp Shell and Investigation of Its Properties. **International Journal of Basic & Applied Sciences**. V. 11. p. 77-80, 2011.
- JOHNEY, J.; EAGAPPAN, K.; RAGUNATHAN, R. R. Microbial extraction of chitin and chitosan from *Pleurotus* spp, its characterization and antimicrobial activity. **Int J Curr Pharm Res**, v. 9, n. 1, p. 88-93, 2016.
- KHERBACHE, A.; YOUCEFI, F.; OUAHAB, L. O.; OUIDED, D.; CHERIFI, A. Optimization of Shrimp Shell Waste Deproteinization and Deacetylation for Chitosan Production Using a Fractional Factorial Design (FFD). **Tobacco Regulatory Science (TRS)**, p. 1878-1901, 2024.
- KHERBACHE, A.; YOUCEFI, F.; ZERROUKI, M.; CHERIFI, A. Optimization of chitin demineralization from shrimp shells waste by Response Surface Methodology (RSM). **South Asian Journal of Experimental Biology**, v. 12, n. 5, p. 725-734, 2022.
- KULKA, K.; SIONKOWSKA, A. Chitosan based materials in cosmetic applications: A review. **Molecules**, v. 28, n.4, p. 1817, 2023.
- KUMARI, S.; ANNAMAREDDY, S. H. K.; ABANTI, S.; RATH, P. K. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. **International journal of biological macromolecules**, v. 104, p. 1697-1705, 2017.
- LERTSUTTHIWONG, P.; HOW, N. C.; CHANDKRACHANG, S.; STEVENS, W. F. Effect of chemical treatment on the characteristics of shrimp chitosan. **Journal of metals, materials and minerals**, v. 12, n. 1, p. 11-18, 2002.

- LI, B.; WU, X. BAO, B.; GUO, R.; e WU, W. Evaluation of  $\alpha$ -chitosan from crab shell and  $\beta$ -chitosan from squid gladius based on biochemistry performance. **Applied Sciences**, v. 11, n. 7, p. 3183, 2021.
- LV, J.; LV, X.; MA, M.; OH, D.H.; JIANG, Z.; FU, X. Chitin and chitin-based biomaterials: A review of advances in processing and food applications. **Carbohydr Polym**, v. 299, p. 120142, 2023.
- MAO, X.; GUO, N.; SUN, J.; XUE, C. Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 814-823, 2017.
- MARKOVIĆ, B. Odabrane analize hitozana iz dijetetskog suplementa na tržištu—razvoj modifikovanih metoda za odre ivanje stepena deacetilovanja. **HRANA I ISHRANA (BEOGRAD)**, v. 58, n. 1, p. 27-34, 2017.
- MIR, V. G.; HEINÄMÄKI, J.; ANTIKAINEN, O.; COLARTE, A. I.; AIRAKSINEN, S.; KARJALAINEN, M.; YLIRUUSI, J. Effects of moisture on tablet compression of chitin. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 2, p. 477-483, 2011.
- MORENO, J. C. Estudio de Viabilidad de Una Planta de Produccion de Quitosano. 2019. 113p. Dissertação (Mestrado)- Universidad Politécnica de Madrid, Espanha.
- MOURA, C.; MUSZINSKI, 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 Rio Grande**, v.16, p.37–45, 2006.
- MULEY, A. B.; THORAT, A. S.; DALVI, S. G.; TALIB, M. I.; e PARATE, V. R. Comparative studies and correlation between physicochemical and functional properties of chitosan from marine sources. **Trends Biosci**, v. 22, n. 8, p. 6267-6274, 2015.
- NO, H. K.; LEE, K. S.; MEYERS, S. P. Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1134-1137, 2000.
- NO, H. K.; MEYERS; S. P. Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review. **Journal of aquatic food product technology**, v. 4, n. 2, p. 27-52, 1995.
- OLAFADEHAN, O. A.; AMOO, K. O.; AJAYI, T. O.; BELLO, V. Extraction and characterization of chitin and chitosan from *Callinectes amnicola* and *Penaeus notialis* shell wastes. **J Chem Eng Mater Sci**, v. 12, n. 1, p. 1-30, 2021.
- OLIVEIRA, A. F.; SILVEIRA, C. B.; BORTOLATO, B. Obtenção de quitina e quitosana a partir de carapaça de siri e sua aplicação na adsorção de íons cobre. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 2, 2023.

- PĂDUREȚU, C. C.; ISOPESCU, R.; RĂU, I.; APETROAEI, M. R.; SCHRÖDER, V. Influence of the parameters of chitin deacetylation process on the chitosan obtained from crab shell waste. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 1890-1899, 2019.
- PANITH, N.; WICHAPHON, J.; LERTSIRI, S.; NIAMSIRI, N. Effect of physical and physicochemical characteristics of chitosan on fat-binding capacities under in vitro gastrointestinal conditions. **LWT-Food Science and Technology**, v. 71, p. 25-32, 2016.
- PARTHIBAN, F.; BALASUNDARI, S.; GOPALAKANNAN, A.; RATHNAKUMAR, K.; e FELIX, S. Comparison of the quality of chitin and chitosan from shrimp, crab and squilla waste. **Current World Environment**, v. 12, n. 3, p. 672, 2017.
- PERIYANNAN, K.; SELVARAJ, H.; SUBBU, B.; PALLIKONDAPERUMAL, M.; KARUPPIAH, P.; RAJABATHAR, J. R. e THANGARASU, S. Green fabrication of chitosan from marine crustaceans and mushroom waste: Toward sustainable resource utilization. **Green Processing and Synthesis**, v. 12, n. 1, p. 20230093, 2023.
- POOTHAWAN, T.; LOMTHAISONG, K. Analysis of chitin, chitosan, and optimization for carotenoids extraction yield with rice bran oil from thai fairy shrimp', **Chiang Mai Journal of Science**, v. 42, n. 4, p. 918–929, 2015.
- PUSPAWATI, N. M.; SIMPEN, I. N. Optimasi deasetilasi khitin dari kulit udang dan cangkang kepiting limbah restoran seafood menjadi khitosan melalui variasi konsentrasi NaOH. **Jurnal Kimia (Journal of Chemistry)**, v. 4, n. 1, p. 79-90, 2010.
- RANI, M.; AGERWAL, A.; NEGI, Y. S. Review: chitosan-based hydrogel polymeric Bed-As drug delivery system. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2765-2807, 2010.
- RASWEEFALI, M. K.; SABU, S.; SUNOOJ, K.; SASIDHARAN, A.; e XAVIER, K. M. Consequences of chemical deacetylation on physicochemical, structural and functional characteristics of chitosan extracted from deep-sea mud shrimp. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100032, 2021.
- RENUKA, V.; RAVISHANKAR, C. N.; ELAVARASAN, K.; ZYNUDHEEN, A. A.; JOSEPH, T. C. Production and characterization of chitosan from shrimp shell waste of *Parapeneopsis stylifera*. **Int J Curr Microbiol App Sci**.v. 8, p. 2076–83, 2019.
- RIERA, M. A.; PALMA, R. R. Multicriteria Analysis in the Selection of Agro-Industrial Waste for the Production of Biopolymers. In: MADDELA, N. R.; GARCÍA, L. C.; CHAKRABORTY, C. S. *Advances in the Domain of Environmental Biotechnology*. Singapura: Springer; 2021. p. 335-356.
- RIOFRIO, A; ALCIVAR, T; BAYKARA, H. Environmental and economic viability of chitosan production in Guayas-Ecuador: a robust investment and life cycle analysis. **ACS**

omega, v. 6, n. 36, p. 23038-23051, 2021.

SALMAN, D. D.; KHALIALE, I. M. Assessing some of physiochemical and functional characteristics of alkali prepared chitosan from shrimps' shells. **The Iraqi Journal of Agriculture Sciences**, v. 40, n. 4, p. 63-75, 2009.

SALMAN, D. D.; ULAIWI, W. S.; QAIS, A. Preparation of chitosan from Iraqi shrimp shell by autoclave, studying some physiochemical properties and antioxidant activity. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 10, n. 12, p. 3120, 2018.

SHAHRAJABIAN, M.H.; CHASKI, C.; POLYZOS, N.; TZORTZAKIS, N.; PETROPOULOS, S.A. Sustainable agriculture systems in vegetable production using chitin and chitosan as plant biostimulants. **Biomolecules**, v. 11, n. 6, 2021.

SHAVANDI, A.; BEKHIT, A. A.; BEKHIT, A. E. D. A.; SUN, Z.; e ALI, M. A. Preparation and characterisation of irradiated crab chitosan and New Zealand Arrow squid pen chitosan. **Materials chemistry and physics**, v. 167, p. 295-302, 2015.

SIRAJUDHEEN, P.; POOVATHUMKUZHI, N.C.; VIGNESHWARAN, S.; CHELAVEETIL, B.M.; MEENAKSHI, S. Applications of chitin and chitosan-based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water - A comprehensive review. **Carbohydr Polym**, v. 273, p. 118604, 2021.

SJOHOLM, K. H.; COONEY, M.; e MINTEER, S. D. Effects of degree of deacetylation on enzyme immobilization in hydrophobically modified chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 420-424, 2009.

SWEIDAN, K.; JABER, A. M.; AL-JBOUR, N.; OBAIDAT, R.; AL-REMAWI, M.; e BADWAN, A. Further investigation on the degree of deacetylation of chitosan determined by potentiometric titration. **International Journal of Pharmaceutical Excipients**, v. 2, n. 1, 2016.

TAMZI, N. N.; FAISAL, M.; SULTANA, T.; E GHOSH, S. K. Extraction and properties evaluation of chitin and chitosan prepared from different crustacean waste. **Bangladesh Journal of Veterinary and Animal Sciences**, v. 8, n. 2, p. 69-76, 2020.

TOAN, N. V. Production of chitin and chitosan from partially autolyzed shrimp shell materials. **The open biomaterials journal**, v. 1, n. 1, 2009.

XU, Y.; GALLERT, C.; WINTER, J. Chitin purification from shrimp wastes by microbial deproteination and decalcification. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 79, p. 687-697, 2008.

YEE, M. S.; SIVAPRAGASAM, M.; SHAHROM, M. S. R. Chitosan Dissolution in

[BMIM] Cl Ionic Liquid: An Optimization and Bacterial Ecotoxicity Study. **Pertanika Journal of Science & Technology**, v. 31, n. 6, 2023.

ZAGHBIB, I; ARAFA, S; HASSOUNA, M. Biological, functional and physico-chemical characterization of chitosan extracted from blue crab (*Portunus segnis*) shell waste by chemical method. **Am. Acad. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci**, v. 85, p. 100-115, 2022.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M; DASHTI, A. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. **ChemBioEng reviews**, v. 2, n. 3, p. 204-226, 2015.

ZHANG, Y.; XUE, C.; XUE, Y.; GAO, R.; ZHANG, X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. **Carbohydrate research**, v. 340, n. 11, p. 1914-1917, 2005.

ZHANG, Z.; MA, Z.; SONG, L.; FARAG, M. A. Maximizing crustaceans (shrimp, crab, and lobster) by-products value for optimum valorization practices: A comparative review of their active ingredients, extraction, bioprocesses and applications. **Journal of Advanced Research**, 2023.

### 3. Considerações Finais

Este estudo investigou três hipóteses principais relacionadas à extração e caracterização da quitina e quitosana a partir da carapaça de siri (*Callinectes spp.*). A composição centesimal da quitina variou em resposta às diferentes concentrações de HCl, verificou-se que os tratamentos com concentrações de 1,5 mol/L ou superiores de HCl resultaram em menor teor de cinzas, maior teor de N-quitina e umidade. O rendimento da quitina variou com as diferentes concentrações de HCl, sendo que os tratamentos com 0,5 e 1,0 mol/L de HCl apresentaram os maiores rendimentos, assim, aceita-se ambas hipóteses nulas. Por fim, o grau de desacetilação da quitosana não variou de acordo com as diferentes concentrações de NaOH, assim, refuta-se a hipótese nula.

Todos os objetivos no presente estudo foram alcançados, pois o experimento utilizando 1,5 mol/L de HCl reduziu a quantidade de minerais e aumentou a N-quitina. Além disso, a quitosana produzida com 40% de NaOH apresentou resultados satisfatórios quanto à solubilidade, viscosidade e umidade, além de um grau de desacetilação elevado, diferenciando-se dos métodos comumente usados comercialmente (50% de NaOH), além de se mostrarem ser os tratamentos com melhores custos-benefícios.

No entanto, este estudo apresentou limitações, como a restrição no tamanho da amostra devido à dificuldade em obter reagentes onerosos. Além disso, o rendimento poderia ser maximizado com um equipamento de filtragem que utilizasse fios menos espaçados, o que pode ser considerado em estudos futuros para otimização dos processos. Sugere-se também a realização de análises robustas, como o uso da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para determinar minerais como cálcio e fósforo nas amostras de quitina e quitosana, assim como o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para avaliar a porosidade destes polímeros.

Além disso, a análise de componentes principais e o método TOPSIS foram eficazes para determinação de padrões de agrupamento em tratamentos na área da biotecnologia e como uma ferramenta qualiquantitativa para auxiliar na escolha do produto com melhor custo-benefício.

Por conseguinte, este estudo contribui para o avanço do conhecimento na área ao combinar metodologias atualizadas para otimizar a desmineralização e desacetilação da quitina para produção de quitosana a partir das carapaças de siri.

#### 4. Referências

AZEVEDO, V.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 27-34, 2007.

BERNARDI, F. Uso u quitina e quitosana como adsorventes de amônia de efluentes aquícolas: revisão de literatura. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, v. 25, n. 2, 2022.

DECKER, A. T.; RODRIGUES, E. A.; ALMEIDA, J. C.; QUADRO, M. S.; LEANDRO, D.; ANDREAZZA, R.; BARCELOS, A. A. Impactos ambientais dos resíduos de pescado. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v.2, p.1-10, 2016.

ELIEH-ALI-KOMI, D.; HAMBLIN, M. R. Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. **International Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 3, p. 411, 2016.

FAO. The State of World Fisheries and Aquaculture. Rome, 2022. Disponível em: <<https://www.fao.org/documents/card/en/c/cc0461en>>. Acesso em: 05 maio 2023.

FAO. The State of World Fisheries and Aquaculture: contributing to food security and nutrition for all. Rome, 2016. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/i5555e/i5555e.pdf>>

>. Acesso em: 20 maio 2022.

KUMAR, S.; YE, F.; DOBRETSOV, S.; DUTTA, J. Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2409, 2019.

OLIVEIRA, A. F.; SILVEIRA, C. B.; BORTOLATO, B. Obtenção de quitina e quitosana a partir de carapaça de siri e sua aplicação na adsorção de íons cobre. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 2, 2023.

PHILIBERT, T.; LEE, B. H.; FABIEN, N. Situação atual e novas perspectivas sobre quitina e quitosana como biopolímeros funcionais. **Bioquímica Aplicada e Biotecnologia**, p.1–24, 2016.

PINTO, B. V. V. P. V.; BEZERRA, A. E.; VALADÃO, R. C.; OLIVEIRA, G. M. O resíduo de pescado e o uso sustentável na elaboração de coprodutos. **Revista Mundi Meio Ambiente e Agrárias**, v.2, p.15-26, 2017.

REBOUÇAS, M. C; RODRIGUES, M. C. P; CASTRO, R. J. S; VIEIRA, J. M. M. Caracterização do concentrado proteico de peixe obtido a partir dos resíduos da filetagem da tilápia do Nilo. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.33, p.697-704, 2012.

SARAVANAN, A; KUMAR, P. S.; YUVARAJ, D.; JEEVANANTHAM, S.; AISHWARIA, P.; GNANASRI, P. B.; RANGASAMY, G. A review on extraction of polysaccharides from crustacean wastes and their environmental applications. **Environmental Research**, v. 221, p. 115306, 2023.

YANG, H.; GÖZAYDIN, G.; NASARUDDIN, R. R.; HAR, J. R. G.; CHEN, X.; WANG, X.; YAN, N. Toward the shell biorefinery: processing crustacean shell waste using hot water and carbonic acid. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 7, n. 5, p. 5532-5542, 2019.

ZHANG, Z.; MA, Z.; SONG, L.; FARAG, M. A. Maximizing crustaceans (shrimp, crab, and lobster) by-products value for optimum valorization practices: A comparative review of their active ingredients, extraction, bioprocesses and applications. **Journal of Advanced Research**, 2023.

ZHAO, L. **Oligosaccharides of Chitin and Chitosan: Bio-manufacture and applications**. Shanghai, China. Springer. 2019. 358p

## 5. Anexos

[13]

$$D = \begin{matrix} & C_1 & C_2 & C_j & C_m \\ A_1 & [d_{11} & d_{12} & d_{1j} & d_{1m}] \\ A_i & [d_{i1} & d_{i2} & d_{ij} & d_{im}] \\ A_n & [d_{n1} & d_{n2} & d_{nj} & d_{nm}] \end{matrix}$$

[14]

$$W = [W_1, W_2, \dots, W_m]$$

[15]

$$\sum_{i=1}^m W_j = 1$$

[16]

$$n_{ij} = w_j d_{ij} / \sqrt{\sum_{j=1}^n w_j d_{ij}^2}$$

[17]

$$A^+ = \{MAX_j n_{ij} | j = 1, 2, \dots, m\} = \{n_1^+, \dots, n_j^+, \dots, d_m^+\}$$

[18]

$$A^- = \{MIN_j n_{ij} | j = 1, 2, \dots, m\} = \{n_1^-, \dots, n_j^-, \dots, d_m^-\}$$

[19]

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{i=1}^n (n_{ij} - n_j^+)^2}$$

[20]

$$D_i^- = \sqrt{\sum_{i=1}^n (n_{ij} - n_j^-)^2}$$

[21]

$$CC_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-)$$

Onde,

D: matriz de decisão correspondente ao desempenho das alternativas;

$A_i$ : alternativas avaliadas;

$C_j$ : critérios avaliados;

$i = 1, 2 \dots n$ : indica o número das alternativas;

$j = 1, 2 \dots m$ : indica o número de critérios de decisão;

$CC_i$ : coeficiente de aproximação;

W: vetor de pesos;

MAX: número máximo de critério das alternativas;

MIN: número mínimo de critério das alternativas.