



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017010377-3 A2



(22) Data do Depósito: 17/05/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 27/11/2018

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE QUITINA E CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE EXOESQUELETOS DE CRUSTÁCEOS

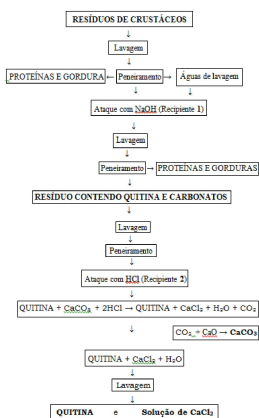
(51) **Int. Cl.:** C08B 37/08.

(52) **CPC:** C08B 37/003.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** CARLOS PÉREZ BERGMANN; TANIA MARIA HUBERT RIBEIRO.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um processo que recupera a quitina e o carbonato de cálcio de resíduos de crustáceos empregando hidróxido de sódio e ácido clorídrico sem utilizar fontes de aquecimento. Adicionalmente, no processo da presente invenção não há produção de resíduos. A presente invenção se situa nos campos da química, mais especificamente no que se refere aos processos de obtenção de quitina.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE QUITINA E CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE EXOESQUELETOS DE CRUSTÁCEOS

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo para a obtenção de quitina e carbonato de cálcio a partir de resíduos de crustáceos. A presente invenção se situa nos campos da química, mais especificamente no que se refere aos processos de obtenção de quitina.

Antecedentes da Invenção

[0002] Os governos estão trabalhando para eliminar gradualmente a venda e fabricação de cosméticos e produtos de higiene que contêm os minúsculos pedaços de polímeros sintéticos em 2017. Os principais produtos que incluem microesferas são esfoliantes faciais, cremes dentais, e géis de banho. Os minúsculos pedaços de plástico são adicionados aos produtos para dar-lhes propriedades esfoliantes.

[0003] A utilização de qualquer um destes produtos libera micropérolas para o ambiente. Elas geralmente são feitas de materiais poliméricos, tais como polietileno, polipropileno, ou poliestireno, que são não-biodegradáveis e podem acumular-se em ambientes marinhos naturais. Eles também são pequenos o suficiente para passar através de sistemas de filtração de água, seu tamanho encontra-se em um amplo intervalo de 4µm a 1,24 mm.

[0004] Polímeros sintéticos são matérias primas de baixo custo e de fácil oferta no mercado, sendo amplamente utilizados para as aplicações mencionadas. Desta maneira, nos últimos anos foi levantada uma questão importante sobre sua utilização, pois com estudos notou-se que seu uso vem acompanhado de um grande impacto ambiental, pelo fato dos polímeros sintéticos levarem aproximadamente 400 anos para se degradar.

[0005] No dia 28 de dezembro de 2015 foi aprovada nos Estados Unidos a lei que proíbe a manufatura de cosméticos e outros produtos contendo micropérolas de polímeros a partir de 01 de julho de 2018 e a comercialização a partir de julho de 2019.

[0006] Dessa forma, a quitina pode ser empregada na indústria como substituta das micropérolas em produtos para higiene e limpeza da pele.

[0007] Em outros aspectos, a quitina pode ser empregada em tratamento de águas por sua capacidade de adsorver sulfatos e molibdatos em efluentes industriais em pH ácido. Ademais, a quitina é precursora de quitosana cujos usos variam desde a agricultura até a indústria farmacêutica.

[0008] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0009] Os métodos tradicionais como o descrito por N. Acosta, C. Jimenez, V. Borau, A. Heras. Biomass and Bioenergy, v.5, n. 2. 145-153, 1993, foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio sob aquecimento em várias etapas.

[0010] Os processos para a separação da quitina encontrada em exoesqueletos de crustáceos podem empregar surfactantes como em algumas patentes e que também foram publicados por R. Flores, S. Barrera-Rodriguez, K. shirai, C. Duran-de-Bazua, Journal of Applied Polymer Science, v.104, 3909-3916, 2007, sendo que nesta publicação também é usado o metanol, um solvente tóxico.

[0011] A preocupação com o impacto ambiental decorrente da extração química da quitina leva alguns pesquisadores a prever o desenvolvimento de métodos enzimáticos e com o emprego de bactérias, como o sugerido por F. Kerton, Y. Liu, K. Omari, K. Hawboldt, Green Chemistry, v. 15, 860-871, 2013, no entanto estes estudos são ainda complexos e dispendiosos.

[0012] A publicação M. C. Gortari, R. A. Hours, Eletronic Journal of Biotechnology, v.16, n. 3, 1-13 2013 apresenta uma revisão dos diversos

aspectos dos processos enzimáticos e chama a atenção para algumas dificuldades dos mesmos quanto a problemas de contaminação por sua origem com material residual. Chama também a atenção do fato de não haver estudos dos custos efetivos de produção levando em conta vários aspectos desejáveis nos produtos finais.

[0013] N. E. Mushi, N. Butchosa, M. Salajkova, Q. Zhou, Carbohydrate Polymers, v.112, 255-263, 2014. publicaram artigo no qual o processo usa ácido clorídrico 2M a temperatura de 21°C para desmineralizar exoesqueletos de lagostas. Na sequência empregaram tratamento com etanol e hidróxido de sódio a 8% e 20% em intervalos de tempo de 48h a 2 semanas.

[0014] O. P. Gbenebor, S. O. Adeosun, G. I. Lawal, S. Jun, em artigo do Materials Chemistry and Physics, v. 184, 203-209, 2016 publicaram uma comparação de processos de extração de quitina de camarões e caranguejos. No processo as carapaças foram tratadas em etapas diversas com ácido clorídrico 0,4 M e hidróxido de sódio 0,4 M a temperaturas variando de 70 a 100°C.

[0015] O documento KR19960014156, descreve um processo que emprega temperaturas elevadas.

[0016] O documento RU2012112564 descreve um método que emprega soluções de substâncias diferentes, como bicarbonato de sódio, surfactantes e temperatura de 70°C. a desmineralização é feita com ácido clorídrico, não há fixação recuperação do CO₂.

[0017] No documento KR19960022569 o processo descrito nesta patente emprega temperatura de 65°C.

[0018] Nos documentos CN1384121 e JP2011167185 os processos descritos usam aquecimento na etapa de desmineralização.

[0019] Nos documentos JP05271302 e JP05271303 os processos descritos empregam a utilização de ácidos graxos.

[0020] Nos documentos FR2701029 e JP2005036109 os processos descritos empregam a utilização de solventes orgânicos.

[0021] No documento JP2001211893 descreve um processo enzimático, diferenciando do processo do presente pedido de patente, que é um processo químico.

[0022] No documento CN86106726 a produção está baseada no uso de ácidos diferentes e não cita a temperatura.

[0023] No documento KR20040094491 o método descrito se diferencia principalmente por empregar oxidantes enérgicos como permanganato de potássio. Além de que, os processos que empregam oxidantes produzem resíduos e alguns produtos de oxidação indesejáveis.

[0024] No documento SU1336291 o método não menciona temperatura, trata as carapaças de crustáceos com ácidos e bases e depois lava com cloreto de sódio. Assim, este documento difere do presente pedido de patente por lavar com cloreto de sódio ao final do processo.

[0025] O documento US3862122 o processo de recuperação de quitosana, proteína e cálcio de resíduos de pesca que emprega várias substâncias com 34 etapas.

[0026] O documento CN1865291 revela um processo prévio à produção de quitina empregando métodos físicos tais como extrusão e vapor d'água. De forma que, Este não é um processo de obtenção de quitina e sim de limpeza dos resíduos que serão usados para separar a quitina.

[0027] O documento US6632941 descreve um processo físico baseado em moagens e lavagens para a separação da quitina, ao final compreende um ataque ácido para solubilizar o carbonato de cálcio residual eliminando CO₂ na forma de espuma. Este processo está baseado em moagens sucessivas para que com a diminuição do tamanho de grão e lavagens resultem apenas quitina e carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio ao final é separado por dissolução com ácido clorídrico. Este ácido clorídrico libera dióxido de carbono na atmosfera.

[0028] Nos documentos acima citados, embora nos processos neles descritos possam empregar alguns dos mesmos reagentes, hidróxido de sódio

e ácido clorídrico, que são comuns neste tipo de separação, a diferença para o processo do presente pedido de patente reside no emprego de aquecimento em pelo menos uma das etapas.

[0029] Em outras patentes citadas o processo diferencia do presente pedido de patente pelo fato que os sais de ácidos graxos de cadeias longas e os solventes orgânicos empregados produzirem resíduos que são indesejáveis em termos ambientais.

[0030] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0031] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um processo que recupera a quitina e o carbonato de cálcio de resíduos de crustáceos empregando hidróxido de sódio e ácido clorídrico sem utilizar fontes de aquecimento. Adicionalmente, no processo da presente invenção não há produção de resíduos.

[0032] Os resíduos de crustáceos representam um sério problema ambiental porque são rapidamente deteriorados se não forem tratados, e ao mesmo tempo são fonte de importantes matérias-primas. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde são gerados e estocados.

[0033] De modo que, em primeiro aspecto a invenção refere-se a um processo de produção de quitina e carbonato de cálcio a partir de exoesqueletos de crustáceos a frio. Sendo que, o processo compreende as seguintes etapas:

- (a) Coleta do exoesqueleto de crustáceos;
- (b) Trituração em meio aquoso;

(c) Lavagem e peneiração do material obtido na etapa anterior (b) sendo produtos desta etapa:

- c1) Porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras;
- c2) Porção sólida;

(d) Tratamento da porção sólida obtida na etapa (c2) com soluções de NaOH em concentração de 5% em um recipiente.

(e) Lavagem e peneiração do material obtido na etapa (d), sendo produtos desta etapa:

- e1) porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras
- e2) Porção sólida, em que a porção sólida é constituída basicamente de quitina e carbonato de cálcio.

(f) Disposição da porção sólida, obtida na etapa (e), em um recipiente fechado com entrada para ácidos e um tubo de saída para gases;

(g) Tratar o material contido no recipiente da etapa (f) com HCl em uma concentração de 5%, em que a adição do ácido resulta em uma reação química compreendendo os seguintes produtos:

- (g1) CO_2 (gás);
- (g2) Quitina, em mistura com CaCl_2 .

(h) Coleta do CO_2 em um tubo de saída do recipiente em um frasco contendo solução de CaO, resultando em uma reação química que tem como produto o carbonato de cálcio (CaCO_3).

(i) Eliminação do CaCl_2 através da lavagem do resíduo sólido (g2) sob pressão e filtragem para a, para a obtenção da quitina.

[0034] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0035] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presente figuras:

[0036] A figura 1 mostra um fluxograma do processo de obtenção de quitina e de carbonato de cálcio a partir de resíduos crustáceos.

Descrição Detalhada da Invenção

[0037] A quitina é um exemplo de biopolímero de uso mais recentemente. Em termos de disponibilidade, a da quitina é próxima a da celulose; são disponíveis numa extensão de mais de 10 gigatoneladas anualmente.

[0038] Quitina e seus derivados são polímeros atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis, cujas propriedades vêm sendo exploradas em aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos.

[0039] Desse modo, a presente invenção tem por objetivo um processo que recupera a quitina e o carbonato de cálcio de resíduos de crustáceos empregando hidróxido de sódio e ácido clorídrico sem utilizar fontes de aquecimento. Neste processo não há produção de resíduos.

[0040] Assim, em um primeiro aspecto a invenção refere-se a um processo de produção de quitina e carbonato de cálcio a partir de exoesqueletos de crustáceos a frio. Sendo que, o processo compreende as seguintes etapas:

- (a) Coleta do exoesqueleto de crustáceos;
- (b) Trituração em meio aquoso;
- (c) Lavagem e peneiração do material obtido na etapa anterior (b) sendo produtos desta etapa:
 - c1) Porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras;
 - c2) Porção sólida;
- (d) Tratamento da porção sólida obtida na etapa (c2) com soluções de NaOH em concentração de 5% em um recipiente.
- (e) Lavagem e peneiração do material obtido na etapa (d), sendo produtos desta etapa:

e1) porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras

e2) Porção sólida, em que a porção sólida é constituída basicamente de quitina e carbonato de cálcio.

(f) Disposição da porção sólida, obtida na etapa (e), em um recipiente fechado com entrada para ácidos e um tubo de saída para gases;

(g) Tratar o material contido no recipiente da etapa (f) com HCl em uma concentração de 5%, em que a adição do ácido resulta em uma reação química compreendendo os seguintes produtos:

(g1) CO_2 (gás);

(g2) Quitina, em mistura com CaCl_2 .

(h) Coleta do CO_2 em um tubo de saída do recipiente em um frasco contendo solução de CaO, resultando em uma reação química que tem como produto o carbonato de cálcio (CaCO_3).

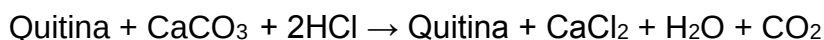
(i) Eliminação do CaCl_2 através da lavagem do resíduo sólido (g2) sob pressão e filtragem para a, para a obtenção da quitina.

[0041] Em uma concretização, a coleta do exoesqueleto de crustáceos é feita com a obtenção de Carapaças de crustáceos (camarões, siris, caranguejos, lagostas e outros) das quais foram extraídas a carne são preservadas em solução salina ou refrigeradas. Este material é moído em meio aquoso para evitar aquecimento e então é peneirado e lavado após a moagem. As águas de lavagem contém proteínas e gorduras, a porção sólida é tratada com uma solução de hidróxido de sódio a 5% em um recipiente 1 (polietileno ou aço). As águas de lavagem após filtração, primeiro em malha de 0,2 cm e depois em malha inferior retornam ao processo para comporem a solução de hidróxido de sódio. Esta primeira extração com hidróxido de sódio tem por objetivo eliminar proteínas que ainda estejam ligadas às carapaças. A massa sólida contendo as carapaças permanece em contato com a solução alcalina sendo ocasionalmente agitada.

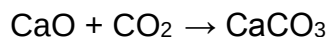
[0042] Após repouso de 24 horas os exoesqueletos são peneirados e lavados sob pressão. Se a temperatura ambiente for inferior a 20°C o tempo de

contato deve ser aumentado. Os líquidos de lavagem contêm aminoácidos e devem ser filtrados em peneiras com aberturas menores do que as anteriores para que sejam mais límpidos o possível. O resíduo sólido (quitinoso) é constituído basicamente de quitina e carbonato de cálcio.

[0043] O resíduo quitinoso é disposto em um recipiente 2 (fechado) com entrada para ácidos e saída para gases. Neste recipiente é adicionado ácido clorídrico a 5%. A reação que ocorre é a seguinte:



[0044] Um tubo de saída, na parte superior do recipiente, permite que o CO_2 resultante da reação de decomposição do carbonato de cálcio borbulhe em um frasco contendo uma solução de óxido de cálcio recuperando assim o carbonato por precipitação. O CO_2 sendo nocivo à atmosfera devido ao efeito estufa é fixado conforme:



[0045] No recipiente 2 o resíduo contém o sólido que é a quitina e na solução se encontra o cloreto de cálcio. A quitina é então lavada sob pressão, filtrada e poderá ser secada ao ar ou mantida úmida, dependendo do uso a que se destina.

[0046] O cloreto de cálcio por sua vez pode ser empregado novamente na obtenção de um carbonato de cálcio, agora mais impuro já que o cálcio se encontra na solução. Neste caso torna-se necessário empregar novamente o mesmo recipiente 2 e o tratamento a ser realizado pode seguir uma rota com adição de carbonato de sódio ou de bicarbonato de sódio. As duas rotas apresentam como produtos finais cloreto de sódio em solução e carbonato de cálcio precipitado, sendo que a reação com bicarbonato ainda pode produzir hidrogênio, o que a torna menos desejável.

[0047] Sendo obtido cloreto de sódio em solução este poderá ser empregado na preservação das carapaças para um novo processo. Outra alternativa é a de empregar o cloreto de cálcio em um de seus inúmeros usos.

[0048] Entre as vantagens do presente pedido de patente pode ser destacado as seguintes características:

- Todo o processo ocorre totalmente sem uso de fontes de aquecimento. Ou seja, o processo é econômico neste aspecto podendo ser implementado diretamente nas regiões produtoras.

- O processo não libera CO₂ para a atmosfera, considerando que o teor de carbonato de cálcio varia nas espécies, sendo maior o seu teor nos caranguejos e siris do que nos camarões. Assim a produção de 100 kg de quitina resulta numa liberação de aproximadamente 45000 litros de dióxido de carbono na atmosfera. O CO₂ é fixado como um precipitado em uma solução aquosa na forma de CaCO₃ podendo este ser um produto de elevada pureza, uma vez que será obtido da parte aérea.

- As etapas de separação permitem o aproveitamento de produtos intermediários como gorduras e proteínas.

- O processo emprega água sob pressão nas lavagens diminuindo assim o consumo da mesma. Os líquidos de lavagem são filtrados para permitir o reaproveitamento máximo da água.

- A utilização dos resíduos de processamento de siris, camarões, caranguejos etc promove uma diminuição da poluição decorrente do usual despejo destes resíduos em solos e em cursos d'água.

Reivindicações

1. Processo de produção de quitina e carbonato de cálcio a partir de exoesqueletos de crustáceos **caracterizado** pelo processo compreender as seguintes etapas:

(a) coleta do exoesqueleto de crustáceos;

(b) trituração;

(c) lavagem e peneiração do material obtido na etapa anterior (b) sendo produtos desta etapa:

c1) porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras;

c2) porção sólida;

(d) tratamento da porção sólida obtida na etapa (c2) com soluções de NaOH em concentração de 5% em um recipiente;

(e) lavagem e peneiração do material obtido na etapa (d), sendo produtos desta etapa:

e1) porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras

e2) porção sólida, em que a porção sólida é constituída basicamente de quitina e carbonato de cálcio;

(f) disposição da porção sólida, obtida na etapa (e), em um recipiente fechado com entrada para ácidos e um tubo de saída para gases;

(g) tratar o material contido no recipiente da etapa (f) com HCl em uma concentração de 5%, em que a adição do ácido resulta em uma reação química compreendendo os seguintes produtos:

(g1) CO₂ (gás);

(g2) Quitina, em mistura com CaCl₂;

(h) Coleta do CO₂ em um tubo de saída do recipiente em um frasco contendo solução de CaO, resultando em uma reação química que tem como produto o carbonato de cálcio (CaCO₃) e;

(i) Eliminação do CaCl₂ através da lavagem do resíduo sólido (g2) sob pressão e filtragem para a, para a obtenção da quitina.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da etapa (b) de trituração ser realizada em meio aquoso para evitar o aquecimento.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **caracterizado** pelo fato do material utilizado para a lavagem ser água.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que na etapa (d) o tratamento porção sólida com NaOH em uma concentração de 5% ter duração de 24 horas e o meio ficar em repouso ou em agitação.

FIGURAS

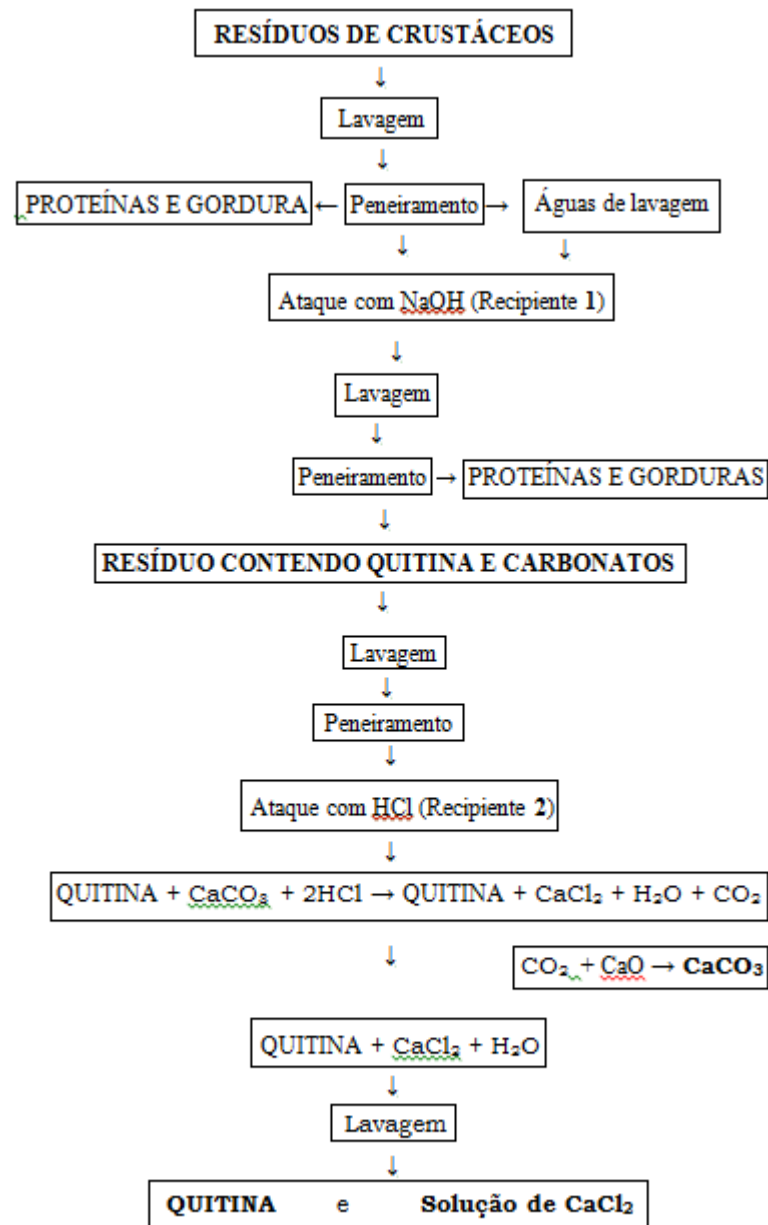


Figura 1

Resumo**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE QUITINA E CARBONATO DE CÁLCIO A
PARTIR DE EXOESQUELETOS DE CRUSTÁCEOS**

A presente invenção descreve um processo que recupera a quitina e o carbonato de cálcio de resíduos de crustáceos empregando hidróxido de sódio e ácido clorídrico sem utilizar fontes de aquecimento. Adicionalmente, no processo da presente invenção não há produção de resíduos. A presente invenção se situa nos campos da química, mais especificamente no que se refere aos processos de obtenção de quitina.