



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017022619-0 A2



(22) Data do Depósito: 20/10/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 07/05/2019

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

(51) **Int. Cl.:** C08L 5/08; C08B 37/08; C07K 1/14.

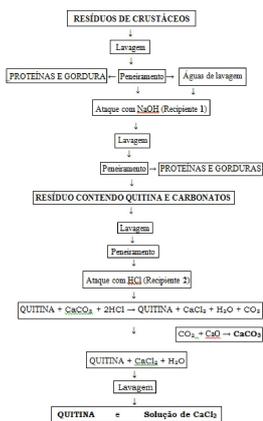
(52) **CPC:** C08L 5/08; C08B 37/003; C07K 1/14.

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

(72) **Inventor(es):** TANIA MARIA HUBERT RIBEIRO.

(66) **Prioridade Interna:** BR102017010377-3 de 17/05/2017.

(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 e carbonato de cálcio.



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 e carbonato de cálcio.

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, *Electronic 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, o que reduz a probabilidade de degradação da cadeia polimérica. Adicionalmente, no processo da presente invenção não há produção de resíduos, principalmente no que diz respeito a efluentes líquidos e à emissão de dióxido de carbono na atmosfera.

[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) 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).
- (i) Eliminação do CaCl₂ através da lavagem do resíduo sólido (g2) sob pressão e filtração 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, é apresentada a presente figura:

[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; esta dispersão é filtrada e os líquidos são utilizados para compor a solução de NaOH que irá tratar a porção sólida em c2. O resíduo da filtração é reservado.
 - c2) Porção sólida;

(d) Tratamento da porção sólida obtida na etapa (c2) com soluções de NaOH em concentração de 5% em um recipiente 1.

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

e1) porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras, a esta porção é adicionado o resíduo mencionado em c1.

e2) Porção sólida, que 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%, sem aquecimento, em que a adição do ácido resulta em uma reação química compreendendo os seguintes produtos:

(g1) CO₂ (gás);

(g2) dispersão contendo a Quitina (sólida), em mistura com solução de 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).

(i) Separação do CaCl₂ através da lavagem do resíduo sólido (g2) empregando água pressurizada seguida de filtração 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 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 contêm 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 CO₂ 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 CO₂ 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, em meio ácido. 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 ciclo do processo. Outra alternativa é a de empregar o cloreto de cálcio em um de seus inúmeros usos. (Suas aplicações mais importantes são a produção de salmoura para refrigeração, incorporação ao cimento para melhorar as propriedades de “liga”, atenuação de poeira em estradas de terra).

[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, por exemplo, 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 ser realizado sem aquecimento e 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) dispersão contendo a Quitina (sólida), em mistura com solução de 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) Separação do CaCl_2 através da lavagem do resíduo sólido (g2) empregando água pressurizada seguida de filtração para a obtenção da quitina

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que na etapa (c) a porção líquida da lavagem contendo proteínas e gorduras (c1) é filtrada e os líquidos são utilizados para compor a solução de NaOH que irá tratar a porção sólida em c2, em que os resíduos da filtração é reservado para ser posteriormente adicionada na etapa (e1).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **caracterizado** pelo fato da etapa (b) de trituração ser realizada em meio aquoso para evitar o aquecimento e consequentes alterações do produto desejado.

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

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **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

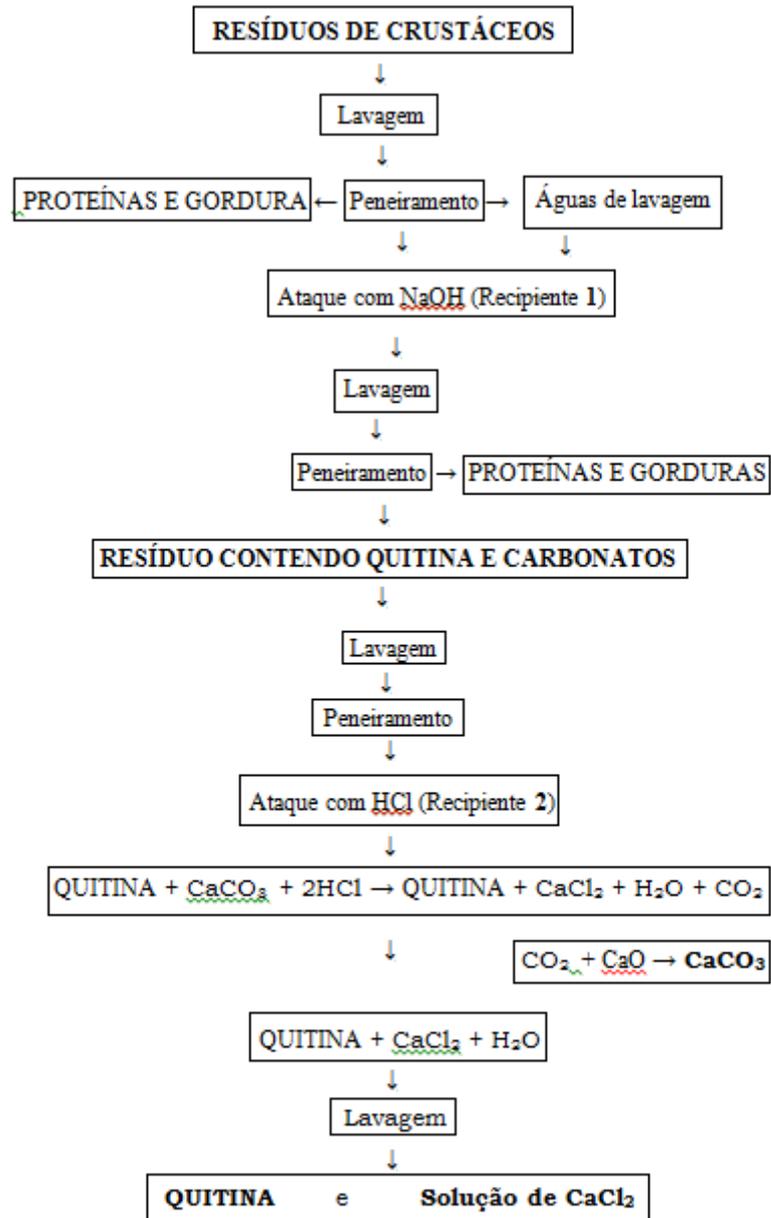


Figura 1

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 e carbonato de cálcio.