



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

(21) BR 102017022250-0 A2



(22) Data do Depósito: 16/10/2017

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

---

(54) **Título:** PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA

(51) **Int. Cl.:** C08J 3/12; C08L 5/08; C08J 3/03; C08F 8/00; C08F 251/00.

(52) **CPC:** C08J 3/12; C08L 5/08; C08J 3/03; C08F 8/00; C08F 251/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) **Inventor(es):** HELTON JOSÉ ALVES; MABEL KARINA ARANTES ALVES; GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ; LUCIANA DE SOUZA NEVES ELLENDERSEN.

(57) **Resumo:** Refere-se ao processo de obtenção de nanoquitosana por método físico que favorece a despolimerização da molécula de quitosana, que envolve moagem da carapaça de crustáceos e o choque térmico da quitosana. Este processo de obtenção da nanoquitosana permite o controle das variáveis que interferem nas características do produto final, a massa molar e o tamanho das partículas, bem como, das moléculas hidratadas de quitosana. Para a obtenção da nanoquitosana por esse processo são necessárias cinco etapas: a - preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I); b- extração da quitina; c ? desacetilação da quitina para obtenção da quitosana; d ? secagem (despolimerização II) e obtenção da nanoquitosana por choques térmicos; e ? uniformização do tamanho das partículas. A nanoquitosana resultante pode ter aplicação em diversas áreas como biomédica, alimentos, cosméticos, suplementos alimentares, química, materiais, embalagens, entre outras.

## **Processamento de exoesqueleto de crustáceos para obtenção de nanoquitosana**

[001]. Refere-se ao processo de obtenção de nanoquitosana por método físico que favorece a despolimerização da molécula de quitosana, que envolve moagem da carapaça de crustáceos e o choque térmico da quitosana. Esta metodologia permite o controle das variáveis que interferem nas características do produto final, a massa molar e o tamanho das partículas, bem como, das moléculas hidratadas de quitosana. A nanoquitosana resultante pode ter aplicação em diversas áreas como biomédica, alimentos, cosméticos, suplementos alimentares, química, materiais, embalagens, entre outras.

### Campo da Invenção

[002]. A obtenção de nanoquitosana pode ser realizada por diferentes processos químicos, como: modificação da quitosana por ligações de tripolifosfato de sódio (Farid, Shariati, Badakhshan, & Anvaripour. *Bioresource Technology*, v. 131, 2013); gelação iônica (Safari, Azizi, & Sadeghi. *New Journal of Chemistry*, v. 39, 2015); por carboxilação dos grupos funcionais da quitosana e uso do ácido cítrico (Bagheri, Younesi, Hajati, & Borghei. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 80, 2015); por aquecimento e batimento de solução ácida contendo quitosana (Yang, Wang, Huang, & Hon. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 1, 2010). O processo físico de obtenção de nanoquitosana relatado na literatura é o de moagem: moagem úmida da quitosana em moinhos de zircônia (Rochima, Azhary, Pratama, Panatarani, & Joni. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 193, 2017) (Zhang, Zhang, & Xia. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 47, n. 11, 2012) (Fukumori et al., *Advanced Powder Technology*, v. 9, n. 4, 1998).

[003]. Constitui-se de um pedido de patente sobre o processo de obtenção da nanoquitosana utilizando métodos físicos para despolimerização da molécula, que constituem moagem da carapaça de crustáceos e o choque térmico da quitosana, sendo a característica específica deste processo o controle das propriedades finais do produto final, como massa molar e o tamanho das partículas, bem como, das moléculas hidratadas de quitosana.

#### Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[004]. A quitosana é um derivado da desacetilação da quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose. Presente no exoesqueleto de crustáceos descartados como resíduo da indústria pesqueira, resíduo estimado em ¼ da produção total (RINAUDO, M. Progress in Polymer Science, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006).

[005]. A massa molar da quitosana é variável de acordo com a matéria prima de origem e das condições de processamento de extração da quitina e sua desacetilação para obtenção da quitosana (Arantes et al. Polymer Engineering & Science, v. 55, n. 9, 2015)] (Muanprasat & Chatsudthipong, Pharmacology and Therapeutics, v. 170, 2017).

[006]. O processamento para a obtenção da nanoquitosana, da matéria-prima (exoesqueleto de crustáceos) até o produto final (nanoquitosana) é composto de cinco etapas: (a) preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I) (Alves et al., Polímeros – Ciência e Tecnologia, v. 27, 2017); b – extração da quitina; c – desacetilação da quitina para obtenção da quitosana; d – secagem (despolimerização II) e obtenção da nanoquitosana; e, e – uniformização do tamanho das partículas. As etapas (a), (d) e (e) fazem parte da inovação, são o objeto da patente. As etapas (b) e (c), são

descritas de acordo com a metodologia tradicional já documentada da extração da quitina e de desacetilação da quitina (Francisco et al., *International Journal of the Bioflux Society*, v. 8, 2015; Patentes: US 8318913 B2; US 6310188 B).

[007]. O grau de desacetilação da quitosana encontra-se entre 50 a 100%, esta variação lhe confere diferentes propriedades, como grau de solubilidade, de interação catiônica entre outras, assim como promove características diferentes ao produto em que é utilizada (Rinaudo. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, 2006).

[008]. Na literatura científica é possível encontrar diferentes metodologias de obtenção e usos da nanoquitosana pois sua aplicabilidade é referente às suas diversas propriedades. A nanoquitosana é biodegradável, atóxica e de ação antimicrobiana (Kaya, Asan-Ozusaglam, & Erdogan, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 121, n. 6, 2016) (W. Tan et al., *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 102, 2017) (Muanprasat & Chatsudthipong, *Pharmacology and Therapeutics*, v. 170, 2017). Através de modificações químicas é possível o desenvolvimento de outras funcionalidades na quitosana e/ou nanoquitosana, como a incorporação de corantes (Gupta, Fakhri, Agarwal, & Azad, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 103, 2017) (Tamer et al., *Carbohydrate Polymers*, v. 169, 2017) (Wijesena, Tissera, & de Silva, *Carbohydrate Polymers*, v. 134, 2015).

[009]. A transformação da quitosana em nanoquitosana amplia sua aplicação pela possível modificação de suas propriedades. Nanopartículas são aquelas com tamanho entre 10 a 100 nanômetros (nm), suas características e efeitos são variáveis e diferentes em relação à sua unidade de tamanho original, devido à particularidade de seu tamanho, área de superfície e condição de ligação com demais partículas e elementos do meio.

[010]. A modificação estrutural da quitosana em nanoquitosana proporciona uma potencialidade em suas propriedades como o aumento do efeito antimicrobiano (Ramezani, Zarei, & Raminnejad, *Food Control*, v. 51, 2015), diminuição do encolhimento do tecido de lã (Yang et al., 2010), aumento da capacidade adsortiva para inúmeras aplicações (Farid et al., *Bioresource Technology*, v. 131, 2013; Kumar, Muzzarelli, Muzzarelli, Sashiwa, & Domb, *Chemical Reviews*, v. 104, n. 12, 2004; Wijesena et al., 2015), aumento da impermeabilidade do material onde é aplicada (Chillo et al., *Journal of Food Engineering*, v. 88, n. 2, 2008; Kumar et al., *Chemical Reviews*, v. 104, n. 12, 2004; Weiss, Takhistov, & McClements, *Journal of Food Science*, v. 71, n. 9, 2006). Esta potencialização é atribuída ao aumento de área de superfície da partícula e do aumento da disposição dos grupos funcionais da nanoquitosana.

[011]. A nanoquitosana pode ser aplicada nas áreas: têxtil com função antiencolhimento, antifúngica, coloração de tecidos (Hebeish, Sharaf, & Farouk, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 60, 2013; Yang et al., *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 1, 2010); remoção de substâncias tóxicas e contaminantes orgânicos em águas contaminadas (Bagheri et al., *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 80, 2015; Dmour & Taha, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 529, n. 1-2, 2017; Kwok, Koong, Chen, & McKay, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 416, 2014; Sivakami et al., *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 57, 2013; K. B. Tan et al., *Separation and Purification Technology*, v. 150, 2015); na área de alimentos para aplicação em embalagens (Ramezani et al., *Food Control*, v. 51, 2015; patente BR1020150292597); e nas áreas médica e farmacêutica (Kumar et al., *Chemical Reviews*, v. 104, n. 12, 2004; Rinaudo, *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, 2006).

[012]. Segundo a literatura científica, a nanoquitosana pode ser obtida por diferentes metodologias, como: geleificação iônica (Kumar et al., Chemical Reviews, v. 104, n. 12, 2004), ultrasonificação em nanofibras de quitina (Wijesena et al., Carbohydrate Polymers, v. 134, 2015), emulsão ácida de quitosana (Cheung, Szeto, & McKay, Bioresource Technology, v. 100, n. 3, 2009), emulsão reticular, coacervação/precipitação, spray-drying, método de reversão micelar e método de peneiramento de partículas (Dmour & Taha, International Journal of Pharmaceutics, v. 529, n. 1-2, 2017).

[013]. A aplicação de processos que levam à despolimerização da quitosana em certas condições, levam à obtenção de oligômeros e de estruturas moleculares em escala nanométrica (nanoquitosana).

[014]. A inovação deste processo de obtenção da nanoquitosana é o controle da qualidade da nanoquitosana final, pela combinação de moagem da matéria prima inicial e o choque térmico da quitosana final como forma de obtenção de um biopolímero altamente despolimerizado e em escala nanométrica controlando unicamente processos físicos, com a conveniência de obter em um mesmo processo tanto baixa massa molar como nanomaterial.

#### Descrição da abordagem do problema técnico

[015]. O uso de processos químicos ou enzimáticos para a obtenção da nanoquitosana torna-se um processo oneroso, por envolver reagentes e enzimas, condições especiais de aplicação como cuidados para com o manipulador, temperatura ideal de aplicação enzimática, resíduos químicos descartados do processo. Por isto a despolimerização da quitosana pela combinação de métodos físicos é uma alternativa viável para a produção da nanoquitosana de alta qualidade.

[016]. A obtenção de nanoquitosana por processos químicos ou enzimáticos, torna-se ainda mais oneroso quando se desejam alterações em sua massa molar, para isso é necessária a etapa de despolimerização da quitosana.

[017]. O método físico proposto nesta patente, permite por meio da combinação da moagem da matéria prima e do choque térmico aplicado na secagem da quitosana, a obtenção tanto do tamanho reduzido da partícula de quitosana (nanoquitosana) como a alteração em sua massa molar, ou seja, permite obter ambas as características com um único conjunto de metodologias: moagem e secagem.

[018]. A nanoquitosana obtida por métodos físicos combinados poderá ter diversas aplicações em variadas áreas, como para a formação de filmes, veículo de medicamentos, embalagens, aplicação da propriedade impermeabilizante de espumas secas, utilizada em sistemas de filtração, adsorventes de metais, minerais, micro-organismos, barro, entre outros materiais contaminantes ou não, presentes em água, soluções, sólidos, gasosos, aplicação em embalagens, construção civil, na produção da indústria papeleira, na indústria farmacêutica, médica, etc.

#### Descrição Detalhada da Invenção

[019]. Como comentado anteriormente, o processo de obtenção de nanoquitosana por método físico favorece a despolimerização da molécula de quitosana, pela moagem da carapaça de crustáceos e o choque térmico da quitosana. Esta metodologia permite o controle das variáveis que interferem nas características do produto final, como peso molar, grau de desacetilação e pureza da quitosana.

[020]. No processo podem ser utilizadas carapaças de diferentes espécies de crustáceos como do caranguejo, camarão de água doce ou salgada, sirí, entre outros. Estas carapaças podem ser utilizadas

separadamente ou misturadas, proporcionando produtos de características e propriedades diferentes.

[021]. Para a obtenção da nanoquitosana por método físico, são necessárias cinco etapas: a - preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I); b- extração da quitina; c – desacetilação da quitina para obtenção da quitosana; d – secagem (despolimerização II) e obtenção da nanoquitosana; e – uniformização do tamanho das partículas.

[022]. As etapas responsáveis pela obtenção da nanoquitosana por método físico serão descritas a seguir:

[023]. A etapa (a) caracterizada pelo preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I) é fundamental para a obtenção da nanoquitosana final de qualidade, pois a moagem aplicada nas carapaças dos crustáceos neste momento do processo, proporciona uma despolimerização inicial do material que interfere na massa molar. Este preparo do exoesqueleto consiste na lavagem em água do material, secagem a temperatura ambiente ou estufa de circulação de ar ou não, com temperatura controlada, preferencialmente a 100 °C e, após a secagem o material sofre desagregação mecânica, de qualquer tipo como manual ou em moinhos até que suas partículas tenham o tamanho de 1 mm ou menos, as carapaças rudemente moídas seguem para o processamento em equipamento capaz de reduzir o tamanho da partícula para que esta seja passante em malha de abertura preferencialmente de 63 µm à 106 µm;

[024]. A etapa (b) caracterizada pela desmineralização e desproteinação com soluções ácida e alcalina, respectivamente, para extração da quitina do exoesqueleto de crustáceos. Sendo que a desmineralização utiliza uma solução de HCl 0,55 M a temperatura



ambiente e a desproteinação utiliza uma solução de NaOH 0,3 M a 80°C;

[025]. A etapa (c) é caracterizada pela desacetilação da quitina obtida das etapas a e b quando o material é lavado para a neutralização do pH e após a lavagem é mantido sob agitação em uma solução básica, T ambiente, sob agitação, de 1 a 14 dias, até a obtenção da quitosana;

[026]. A etapa (d) caracterizada pela despolimerização II da quitosana obtida das etapas a, b e c, é realizada com a lavagem da quitosana obtida por metodologia tradicional de desacetilação da quitina. Esta lavagem é efetuada para a neutralização do pH. A quitosana é então solubilizada em solução de ácida, disposta em finas camadas de no máximo 2 mm e conduzida a sucessivos choques térmicos em ciclos de 5 minutos, preferencialmente a 100 °C e 5 minutos a temperaturas ambiente ou refrigerada, até a obtenção da nanoquitosana. Nesta etapa, o choque térmico sofrido pelo material é o responsável pela despolimerização das moléculas de quitosana transformando-a em nanoquitosana;

[027]. Para finalizar o processamento, a etapa (e) é caracterizada pela uniformização do tamanho das partículas sólidas, manual ou em equipamento, do material seco obtido na etapa anterior, sendo estas passantes em malha com abertura preferencialmente entre 63 µm e 106 µm.

[028]. O produto resultante tem massa molar controlada de acordo com a quantidade de ciclos de choques térmicos a que foi submetido e é caracterizado pelo alto índice de pureza devido ao conjunto do processo.

[029]. É importante compreender que a nanoquitosana obtida por este processamento físico, necessita do conjunto de etapas apresentadas, a ausência ou adição de etapas ou modificação de

procedimento gerará um material diferenciado no que se refere a massa molar e à escala nanométrica das partículas.

## REIVINDICAÇÕES

**1 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, caracterizado pelas seguintes etapas sequenciais:

- a – preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I);
- b – extração da quitina;
- c – desacetilação da quitina para obtenção da quitosana;
- d – secagem (despolimerização II) e obtenção da nanoquitosana;
- e – uniformização do tamanho das partículas.

**2 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (a) do preparo do exoesqueleto compreender a lavagem, secagem (a 100 °C) e trituração até que as partículas tenham o tamanho de 1 mm ou menos, seguindo o processamento realizando cominuição até que as partículas sejam passantes em malha de abertura de 63 µm a 106 µm.

**3 - PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (b) ser feita pela desmineralização e desproteinação com soluções ácida e alcalina, respectivamente, para extração da quitina do exoesqueleto de crustáceos, sendo que a desmineralização utiliza uma solução de HCl 0,55 M a temperatura ambiente e a desproteinação utiliza uma solução de NaOH 0,3 M a 80°C.

**4 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (c) ser constituída pela desacetilação da quitina obtida das etapas a e b quando o material é lavado para a neutralização do pH e após a lavagem é mantido sob agitação em uma solução básica, T ambiente, sob agitação, de 1 a 14 dias, até a obtenção da quitosana.

**5 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (d) ser a despolimerização II da quitosana obtida das etapas a, b e c, quando o material é lavado para a neutralização do pH e conduzido para secagem, em solução ácida, em camada fina ( $\leq 2$  mm) e conduzido para sofrer choque térmico em ciclos de 5 minutos em estufa, a 100 °C e 5 minutos a temperatura ambiente ou de refrigeração, até a obtenção da nanoquitosana.

**6 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (e) ser a uniformização do tamanho das partículas sólidas, manual ou em equipamento, do material seco obtido na etapa anterior, sendo estas passantes em malha com abertura entre 63  $\mu$ m e 106  $\mu$ m.

**7 – PROCESSAMENTO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS PARA OBTENÇÃO DE NANOQUITOSANA**, caracterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores pelo controle da massa molar esperada.

**RESUMO****Processamento de exoesqueleto de crustáceos para obtenção de nanoquitosana**

Refere-se ao processo de obtenção de nanoquitosana por método físico que favorece a despolimerização da molécula de quitosana, que envolve moagem da carapaça de crustáceos e o choque térmico da quitosana. Este processo de obtenção da nanoquitosana permite o controle das variáveis que interferem nas características do produto final, a massa molar e o tamanho das partículas, bem como, das moléculas hidratadas de quitosana. Para a obtenção da nanoquitosana por esse processo são necessárias cinco etapas: a - preparo do exoesqueleto de crustáceos (moagem/despolimerização I); b- extração da quitina; c – desacetilação da quitina para obtenção da quitosana; d – secagem (despolimerização II) e obtenção da nanoquitosana por choques térmicos; e – uniformização do tamanho das partículas. A nanoquitosana resultante pode ter aplicação em diversas áreas como biomédica, alimentos, cosméticos, suplementos alimentares, química, materiais, embalagens, entre outras.