

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL EM CASCAS DE CAMARÃO OBTIDAS DA COLÔNIA Z3 DE PELOTAS

ELVIS FARIAS SILVEIRA JUNIOR (IC)¹; ADRIANE RÖEDEL HIDRES (PG)²;
ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS (PQ)³.

¹*Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Curso de Química Bacharelado, Campus Universitário Capão do Leão – RS. – elvisilveira@hotmail.com.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Programa de Pós Graduação em Química, Campus Universitário Capão do Leão – RS. – adrianerhirdes@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Programa de Pós Graduação em Química, Campus Universitário Capão do Leão – RS. – alinejoana@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A quitina é um polissacarídeo que compõe os exoesqueletos de diversos crustáceos. Já a quitosana, que é derivada da quitina, é um polímero biodegradável utilizado na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica entre outros (AZEVEDO, 2007).

Quitosana é sintetizada a partir da quitina, sendo que a quitina pode ser extraída de crustáceos, sendo assim, as cascas de camarão podem ser uma fonte para a obtenção de quitosana. Para isso, são necessárias várias etapas. Assim, para a avaliação do sucesso de cada etapa, sem degradação da amostra, pode ser realizada a determinação do teor de nitrogênio total, pelo método Kjeldahl. Utilizando este método, as determinações de nitrogênio total são feitas em três etapas, sendo elas, digestão, destilação e titulação. Os dados obtidos na titulação são utilizados para o cálculo do teor de nitrogênio total (GALVANI, 2006)(AOAC, 1995).

Assim, neste trabalho objetiva-se realizar a determinação de nitrogênio total em cascas de camarão (rejeitos de pesca) obtidas na Colônia Z3 de Pelotas, sendo a casca a matéria prima para a obtenção de quitosana que apresenta diversas aplicações descritas na literatura, bem como interesse na pesquisa científica.

2. METODOLOGIA

A determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl (GALVANI 2006) (AOAC, 1995), nas cascas de camarão, foi realizada em triplicata. Para realizar a digestão das amostras utilizou-se três tubos digestores, em cada tubo foram adicionadas 0,2 g de cascas de camarão moídas, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e 1 g de catalisador (sulfato de cobre (II) ($CuSO_4$): sulfato de potássio (K_2SO_4); (1:10)). Os tubos foram colocados no bloco digestor, com temperatura inicial de 250° C. A cada hora, a temperatura foi aumentada gradativamente, até atingir 380° C. A digestão teve duração de aproximadamente cinco horas. Depois de concluído o processo de digestão, iniciou-se processo de destilação por arraste de vapor. Foram adicionados 10 mL de água destilada ao tubo digestor que continha sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) que era produto da digestão. Em seguida, foi adicionado 10 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio ($NaOH$) 40 % no compartimento do destilador, que aos poucos foi entrando em contato com a amostra contida no tubo digestor, e logo após a neutralização completa dos reagentes no tubo digestor, iniciou-se o processo de destilação por arraste de vapor, sendo que para isso, o tubo digestor foi aquecido à 100° C. O

tubo coletor (erlenmeyer) continha solução aquosa de ácido bórico (H_3BO_3) 2 % e 3 gotas de indicador misto (mistura composta de 100 mL de etanol 95 % , 0,066g de verde de bromocresol e 0,033 g vermelho de metila). A amostra foi coletada em forma de borato de amônio ($(NH_4)_3BO_3$). Após, a análise foi finalizada com o processo de titulação, que consiste em titular o $(NH_4)_3BO_3$ com uma solução padronizada de H_2SO_4 0,05 M, até a viragem do indicador misto de verde para azul violeta, indicando a formação de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) e liberação de H_3BO_3 . Após todos os processos, a equação 1 foi utilizada para o cálculo do teor de nitrogênio total nas amostras (COCOLETZI H., Hernández 2009).

$$NT = \frac{(Va - Vb) \times F \times 0,1 \times 0,014 \times 100}{P1}$$

Equação 1

Onde:

- NT Quantidade de nitrogênio total na amostra (%)
- Va Volume de ácido sulfúrico 0,05 M usado na titulação da amostra (mL)
- Vb Volume de ácido sulfúrico 0,05 M usado na titulação do branco (mL)
- P1 Massa da amostra (g)
- F (0,9804) = Fator de correção da solução de ácido sulfúrico 0,05 M
- 0,014 Miliequivaleente do Nitrogênio (14/1000)
- M (0,05 x 2 = 0,1) = Concentração molar do ácido sulfúrico usado como titulante multiplicada pelo número de hidrogênios ionizáveis

Para a padronização da solução de H_2SO_4 0,05 M, foi utilizado carbonato de sódio (Na_2CO_3) como padrão primário. Foi preparada uma solução aquosa de Na_2CO_3 0,05 M. Desta solução, foram retirados 10 mL e misturados a 10 mL de água destilada e três gotas de indicador vermelho de metila. Esta solução foi titulada com a solução aquosa de H_2SO_4 0,05 M até a viragem do indicador de vermelho para amarelo alaranjado indicando a formação de sulfato de sódio (Na_2SO_4), ácido carbônico (H_2CO_3), gás carbônico (CO_2) e água. Com a média dos volumes gastos na titulação das triplicatas (10,2 mL) foi calculada a molaridade real da solução de ácido sulfúrico (0,049 M), de acordo com a equação 2 e, em seguida o fator de correção ($FC = 0,9804$), de acordo com a equação 3.

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

Equação 2

$$FC = \frac{\text{Molaridade real}}{\text{Molaridade esperada}}$$

Equação 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a digestão, o carbono contido na matéria orgânica é oxidado e se desprende na forma de dióxido de carbono (CO_2). Após cinco horas, a solução passa de uma coloração escura (quase preta) para verde claro devido a mudanças na esfera de coordenação do cobre (II) que foi utilizado na forma de CuSO_4 , como catalisador. Além dos grupamentos proteicos, existe nitrogênio sob outras formas, como amina, amida e nitrila, que são transformadas em amônia, a qual reage com ácido sulfúrico concentrado, formando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Vide reações de 1-4 que ocorrem em meio de ácido forte e temperatura de 380º C.

- (1) Matéria Orgânica_(s) → $\text{SO}_{2(\text{g})}$ + $\text{CO}_{2(\text{g})}$ + $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ + R-NH_{2(aq)} + R-NC_(aq)
- (2) R-NH_{2(aq)} + $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ → R-OH_(aq) + NH_{3(g)}
- (3) R-CONH_{2(aq)} + $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ → R-COOH_(aq) + NH_{3(g)}
- (4) 2 NH_{3(g)} + H₂SO_{4(aq)} → $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$

Durante o processo de destilação, conforme a solução ácida contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ia sendo neutralizada, de acordo com a reação 5, sua coloração passou de verde claro para azul, e quando completamente neutralizada, a solução apresentou coloração castanho. Isso ocorreu devido à presença de íons de cobre (II) e seus complexos formados em solução. Ao final deste processo, houve a formação de amônia (NH₃), de acordo com a reação 6.

- (5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ + 2 NaOH_(aq) → 2 NH₄OH_(aq) + Na₂SO_{4(aq)}
- (6) NH₄OH_(aq) → NH_{3(g)} + H₂O_(l)

Já durante o processo de destilação por arraste de vapor, o gás NH₃ foi condensado e coletado em um erlenmeyer contendo solução aquosa de H₃BO₃ 2 % em presença de indicador misto, de acordo com a reação 7. Inicialmente a solução no erlenmeyer apresentava coloração violeta em presença de H₃BO₃ e, conforme o (NH₄)₃BO₃ foi sendo formado, a solução adquiriu a coloração verde.

Por fim, (NH₄)₃BO₃ é titulado com uma solução aquosa padronizada de H₂SO₄ 0,05 M, até a viragem do indicador misto já presente no meio (de verde para azul violeta), indicando a formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e liberação de H₃BO₃, de acordo com a reação 8.

- (7) 3 NH_{3(g)} + H₃BO_{3(aq)} → (NH₄)₃BO₃
- (8) (NH₄)₃BO₃ + H₂SO₄ → H₃BO₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

O volume de titulante foi anotado durante a titulação das amostras (V_a) e do branco (V_b), vide tabela 1.

Com esta análise observou-se que a casca de camarão obtida na Colônia Z3 apresentou NT de $2,96 \pm 0,03 \%$, o que é um valor menor que o descrito por Cocoletzi (2009), que evidenciou NT de 8,9 % para casca de camarão. Estes valores de NT (%) diferem pelo fato de serem amostras de casca de camarão de origens diferentes e talvez de espécies diferentes, o que acarreta em resultados diferenciados também.

Tabela 1 – Resultados de NT (%) obtidos para a casca de camarão.

Amostras	Massa da Amostra (g)	Vb (mL)	Va (mL)	NT (%)	Desvio Padrão Médio	NT (%)
Casca 1	0,1998	0,2	4,7	3,03	0,04	3,03 ± 0,04
Casca 2	0,1999	0,2	4,6	2,96	0,03	2,96 ± 0,03
Casca 3	0,2002	0,2	4,6	2,96	0,03	2,96 ± 0,03
Média	0,1999	0,2	4,6	2,99	0,03	2,96 ± 0,03

4. CONCLUSÕES

As análises realizadas neste trabalho mostraram reprodução do método, pois os valores das triplicatas não diferenciaram muito entre si. Logo, este método mostra-se como adequado para a determinação do teor de nitrogênio total em amostras de casca de camarão obtidas na Colônia Z3, o que servirá como base para a determinação de nitrogênio total das amostras que serão obtidas, no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), durante as próximas etapas, que envolvem a extração da quitina e síntese da quitosana.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC – Official methods of analysis. Análises químicas por determinação de nitrogênio total e porcentagem de proteína; Método nº 920.87, 1995.

AZEVEDO, V.V.C. de et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 3, p.27-34, 24 dez. 2007. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/search/results>>. Acesso em: 22 ago. 2018.

COCOLETZI, H.H. et al. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. **Superficies y Vacío**, Puebla de Zaragoza, v. 3, n. 22, p.57-60, set. 2009.

GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. **Circular Técnica**, Corumbá, v. 63, n. 1, p.1-8, maio 2006.

MORITA, T. Reagentes Inorgânicos, preparo de soluções comuns. In: MORITA, Tokio. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação e Purificação**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1986. Cap. 1. p. 1-140.