

INDUSTRIALIZAÇÃO DO CARANGUEJO UÇÁ, *UCIDES CORDATUS* (LINNAEUS). II — APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS E CARAPAÇA ⁽¹⁾

Masayoshi Ogawa ⁽²⁾ — Tarcísio Teixeira Alves ⁽²⁾

Raimundo Braz Filho ⁽³⁾

Ângelo Silveira Rodrigues ⁽³⁾

Everardo Lima Maia ⁽²⁾

O presente estudo integra o projeto sobre industrialização do caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus), cuja parte primeira versou sobre técnicas para o processamento da carne (Ogawa *et al.*, 1973). Agora pretende-se abrir perspectivas maiores para a industrialização desse recurso pesqueiro, de relativa importância no nordeste brasileiro, mediante o aproveitamento de resíduos e carapaça, normalmente desperdiçados.

Kifer & Bauersfeld (1969) fazem referência à farinha de crustáceos, como um dos componentes de rações balanceadas para aves que apresentam rendimento à altura do alcançado pelas farinhas de formulação já comercializada, tais como a farinha de peixe e a de soja suplementada com metionina. Hoogland & Hiltz (1953) realizaram estudo visando a obtenção econômica de cloridrato de D-glucosamina, substância utilizada pela indústria farmacêutica, tendo como matéria prima carapaças de lagostas.

Para atingir os objetivos delineados, através da adaptação de técnicas já eficientemente empregadas com relação a outros crustáceos, procurou-se obter mais duas linhas de industrialização do caranguejo uçá, tais como farinha para o arração animal e cloridrato de D-glucosamina.

MATERIAL E MÉTODOS

Farinha

A farinha constou do aproveitamento da carapaça, vísceras e carnes residuais. O ma-

terial foi secado em estufa e ao sol, até atingir umidade abaixo de 8,0%. Separou-se então a matéria prima em dois lotes, sendo o primeiro triturado em moinho de martelo, com peneira de 0,5 mm de diâmetro (farinha integral), sendo então submetido a análise de composição química (tabela I). O segundo lote foi igualmente triturado em moinho de martelo, com peneira de ¼ de polegada de diâmetro, separando-se depois duas frações, mediante passagem em peneira fina de 12 malhas (*mesh*), obtendo-se duas frações: A — aquela retida nas malhas e B — a que passou através da peneira.

Seguiu-se, assim, o método de Meyers & Rutledge (1971), buscando-se, com a fração A, a descalcificação da farinha, já que o maior problema para a utilização da farinha de crustáceos, como suprimento protéico em rações animais, tem sido a grande proporção do exoesqueleto, que contém quitina, proteína associada à quitina e carbonato de cálcio. O método foi modificado apenas na trituração, já que usamos moinho de martelo e não moinho de navalha (Wiley mill), utilizado pelos autores citados, na obtenção de farinha descalcificada. Ambas as frações do segundo lote foram submetidas a análises de composição química (tabela I).

Para efeito de comparação, foi também obtida a farinha de vísceras, obedecendo ao mesmo processamento, excluindo-se apenas a passagem em peneiras. Esta farinha também foi submetida a análise de composição química (tabela I).

(1) — Trabalho realizado em decorrência de convênio firmado entre o Banco do Nordeste do Brasil S/A e a Universidade Federal do Ceará — Laboratório de Ciências do Mar.

(2) — Laboratório de Ciências do Mar — Universidade Federal do Ceará — Fortaleza, Ceará, Brasil.

(3) — Departamento de Química Orgânica e Inorgânica — Centro de Ciências — Universidade Federal do Ceará — Fortaleza, Ceará, Brasil.

TABELA I

Composição química das farinhas obtidas de resíduos do beneficiamento do caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus).

Constituintes	Concentração (%) nas farinhas			
	integral	fração A (2)	fração B (3)	visceras
umidade	7,0	7,0	7,0	7,8
proteína	20,2	32,1	14,9	44,2
proteína corrigida (1)	18,2	29,0	13,4	39,9
gordura	4,0	3,0	3,0	13,6
cinza	51,9	39,0	57,0	13,8
cálcio	21,0	17,9	21,3	5,4
fósforo (P O) 2 5	0,9	0,7	0,8	0,5

(1) — nitrogênio da glucosamina sendo considerado não-protéico, sua subtração da proteína total resulta no valor corrigido para proteína; (2) — retida na peneira de 12 malhas (*mesh*); (3) — que passou na peneira de 12 malhas (*mesh*).

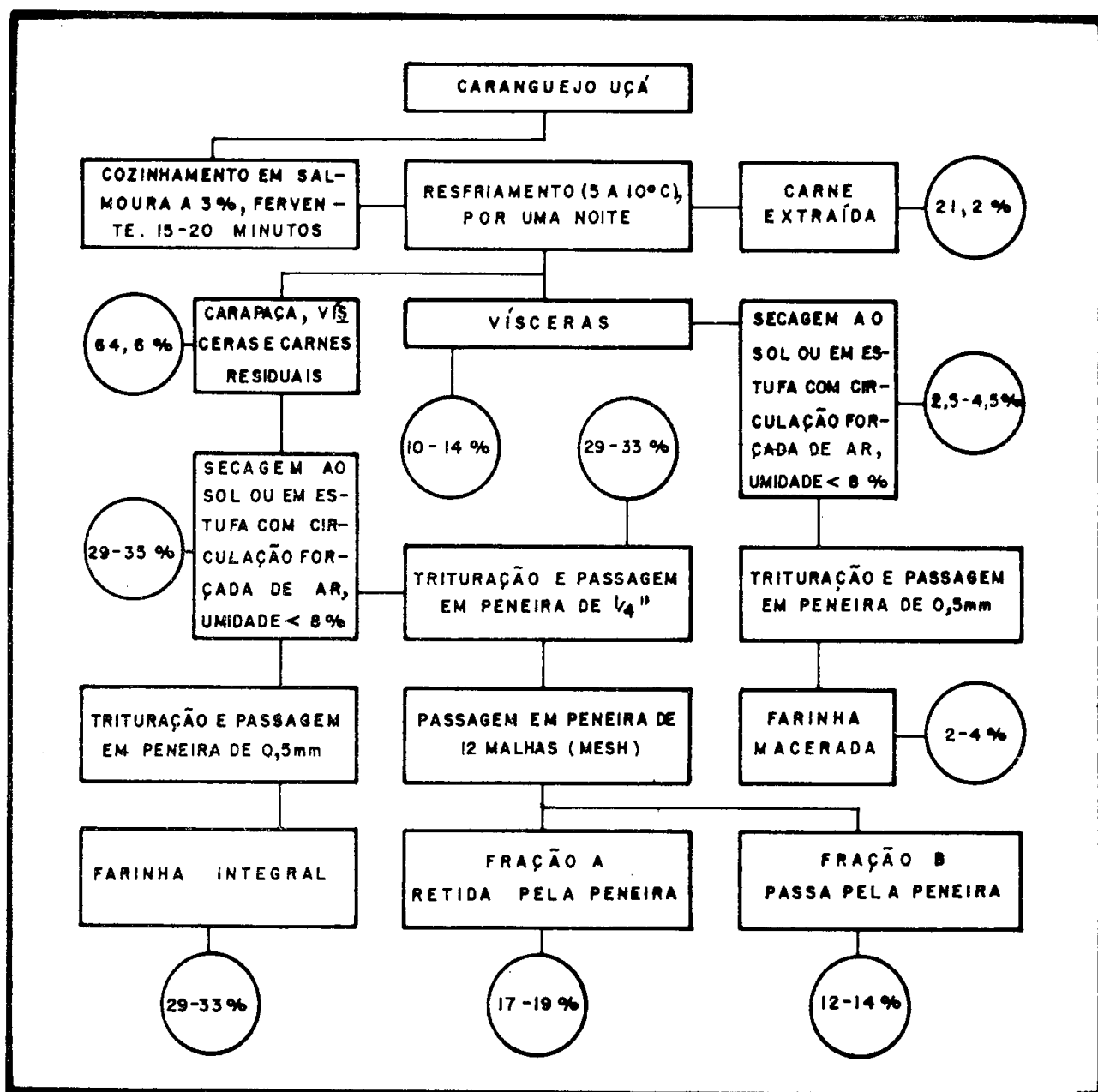


Figura 1 — Fluxograma do processamento dos diversos tipos de farinha, obtidos de resíduos do beneficiamento do caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus): em retângulos — etapas do processamento; em círculos — rendimentos.

As análises de composição química determinaram a proteína bruta, pelo método de Kjeldahl, usando-se 6,25 como fator de conversão, corrigindo-se o nitrogênio não protéico; gordura bruta, pelo extrator de Soxhlet, tendo a acetona como solvente; umidade, por dessecação a 105°C, até peso constante; cinza, por incineração a 550°C; cálcio e fósforo como pentóxido de fósforo, pelo método de espectrofotometria, tudo de acordo com a A.O.A.C. (1965).

Na figura 1 apresentamos o fluxograma do processamento dos diversos tipos de farinhas, com os rendimentos correspondentes a diversas etapas, bem como aqueles referentes aos produtos finais.

Cloridrato de D-glucosamina

O material utilizado constou de carapaças bem lavadas e secadas em estufa. A matéria prima foi triturada, aplicando-se o método de Purchase & Braun, conforme Inoue & Onodera (1972).

A rentabilidade foi calculada estabelecendo-se a proporção entre o peso das carapaças trituradas e o peso do produto elaborado (figura 2).

A determinação estrutural do cloridrato, isolado da hidrólise ácida, envolveu cromatografia em camada delgada de sílica (sílica Gel G, segundo Stahl, MERCK); espectrometria no infra-vermelho (Spectrometer UR — 20 — JENA); rotação específica (polarímetro

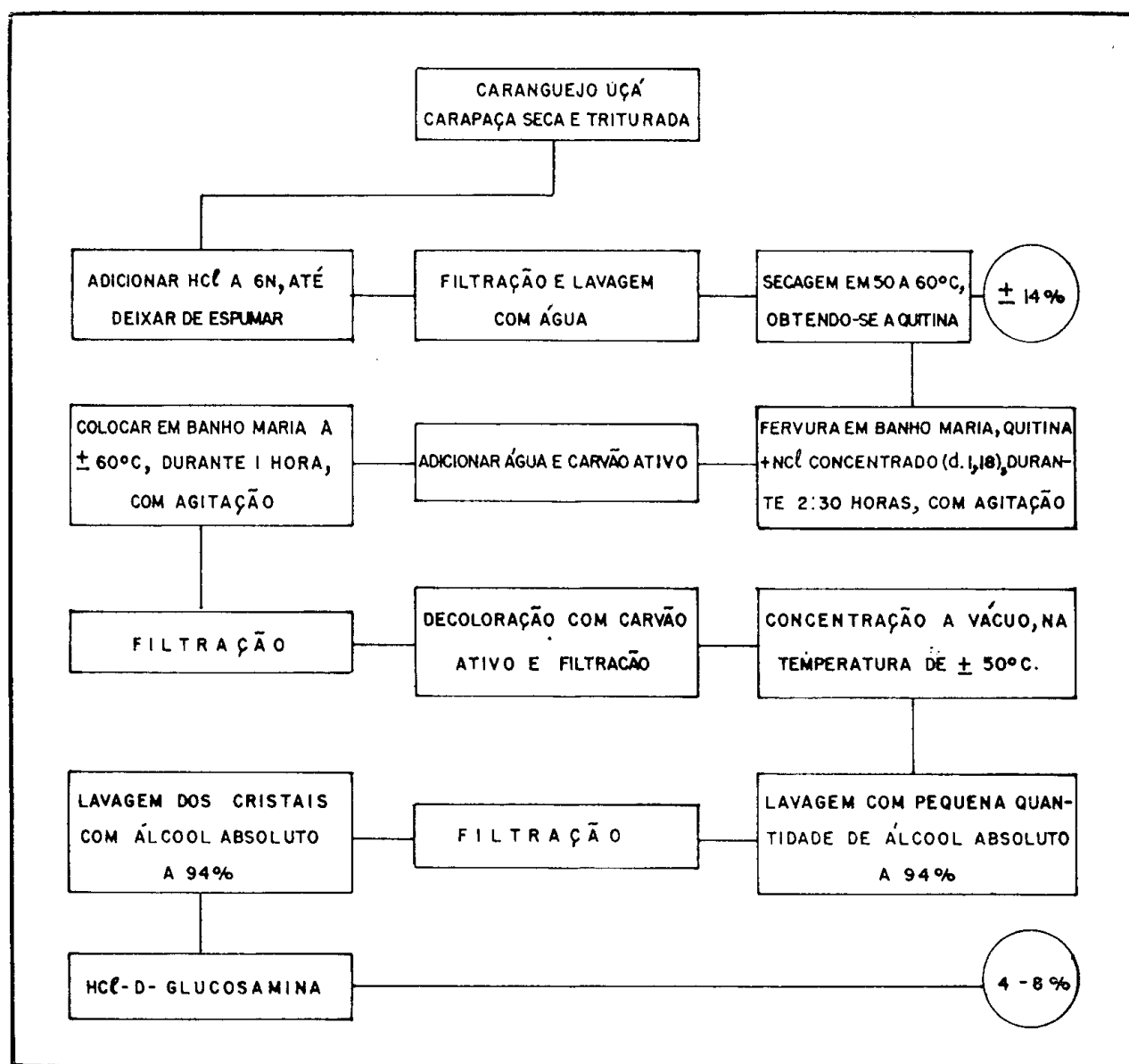


Figura 2 — Fluxograma do processo para obtenção de HCl-D-glucosamina de carapaças do caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus), segundo o método de Purchase & Braun (1946): em retângulos — etapas do processamento; em círculos — rendimentos.

JENA); conversão do cloridrato de D-glucosamina em N-acetil derivado, utilizando-se técnica descrita por Jeanloz (1957); e comparação com amostra autêntica de cloridrato de D-glucosamina, obtida de N-acetil-D-glucosamina MERCK, por tratamento com ácido clorídrico 2N, conforme método descrito por Tarasiejska & Jeanloz (1957).

Para a cromatografia analítica do cloridrato, utilizou-se como solventes misturas de butanol: metanol: água (50 : 30 : 1 e 50 : 30 : 0,6), conforme Takeda & Tomida (1969), e como revelador uma solução de ninhidrina, de acordo com Suzuki (1971). Na comparação

do N-acetil derivado com a N-acetil-D-glucosamina MERCK, foram usadas as mesmas misturas de solventes, e como revelador, uma solução etanólica a 96,0%, contendo 0,1 mol de p-anisidina ftálico (Randerath, 1964).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Farinha

Meyers & Rutledge (1971) postulam que o maior problema para a utilização da farinha de crustáceos, como suplemento protéico em rações animais, tem sido o baixo teor de proteína final, frequentemente menor do que

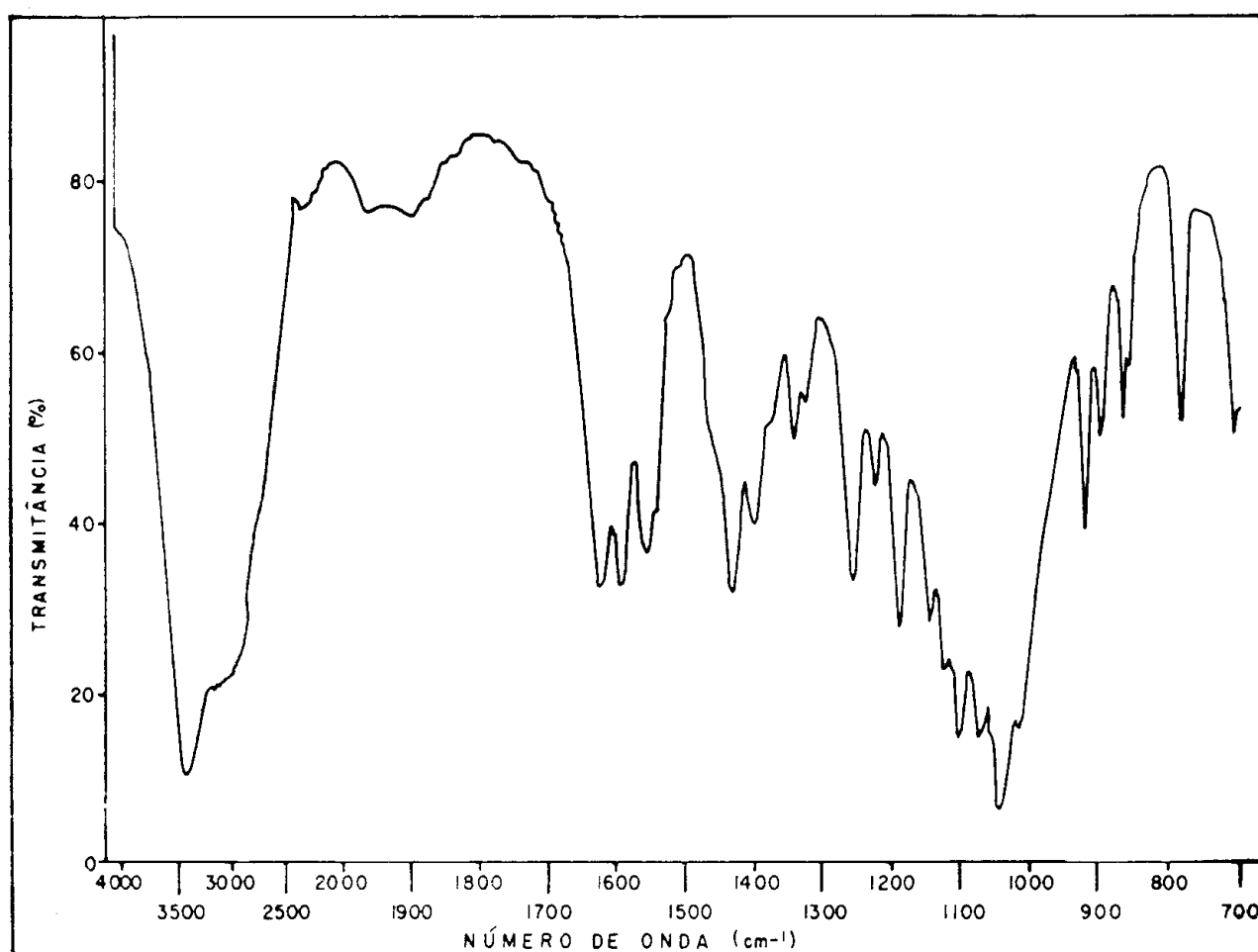


Figura 3 — Espectro infra-vermelho do cloridrato da carapaça de caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus), em pastilha de NaCl.

TABELA II

Rotação específica do cloridrato de D-glucosamina.

Cloridrato de D-glucosamina	Rotação específica
obtido em laboratório	$[\alpha]_D^{27} + 95,8^\circ$ e $[\alpha]_D^{27} + 71,6^\circ$, H_2O , C. 0,08
seg. Inoue & Onodera (1972)	$[\alpha]_D^{25} + 100^\circ$ e $[\alpha]_D^{25} + 72,5^\circ$, H_2O

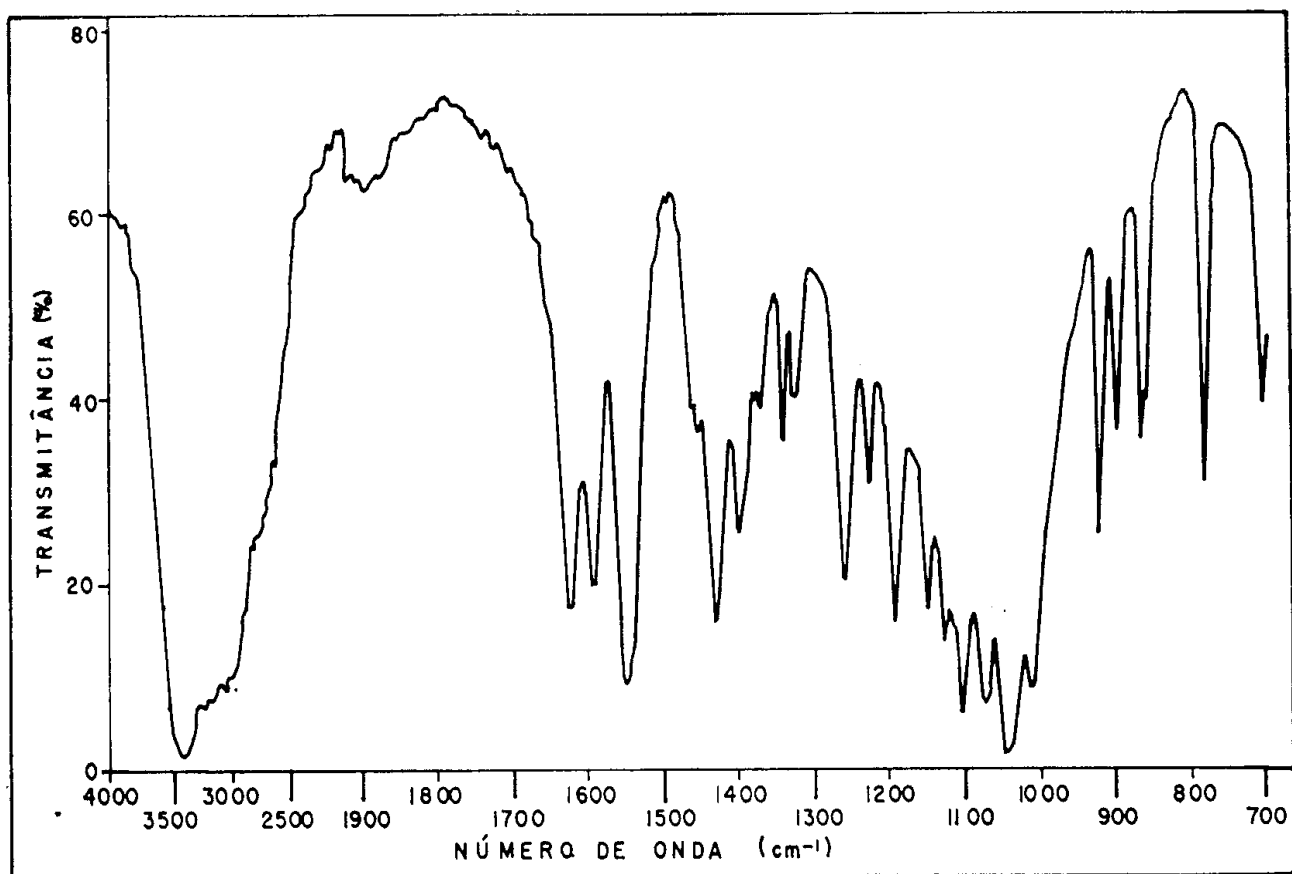


Figura 4 — Espectro infra-vermelho de cloridrato de D-glucosamina, em pastilha de NaCl.

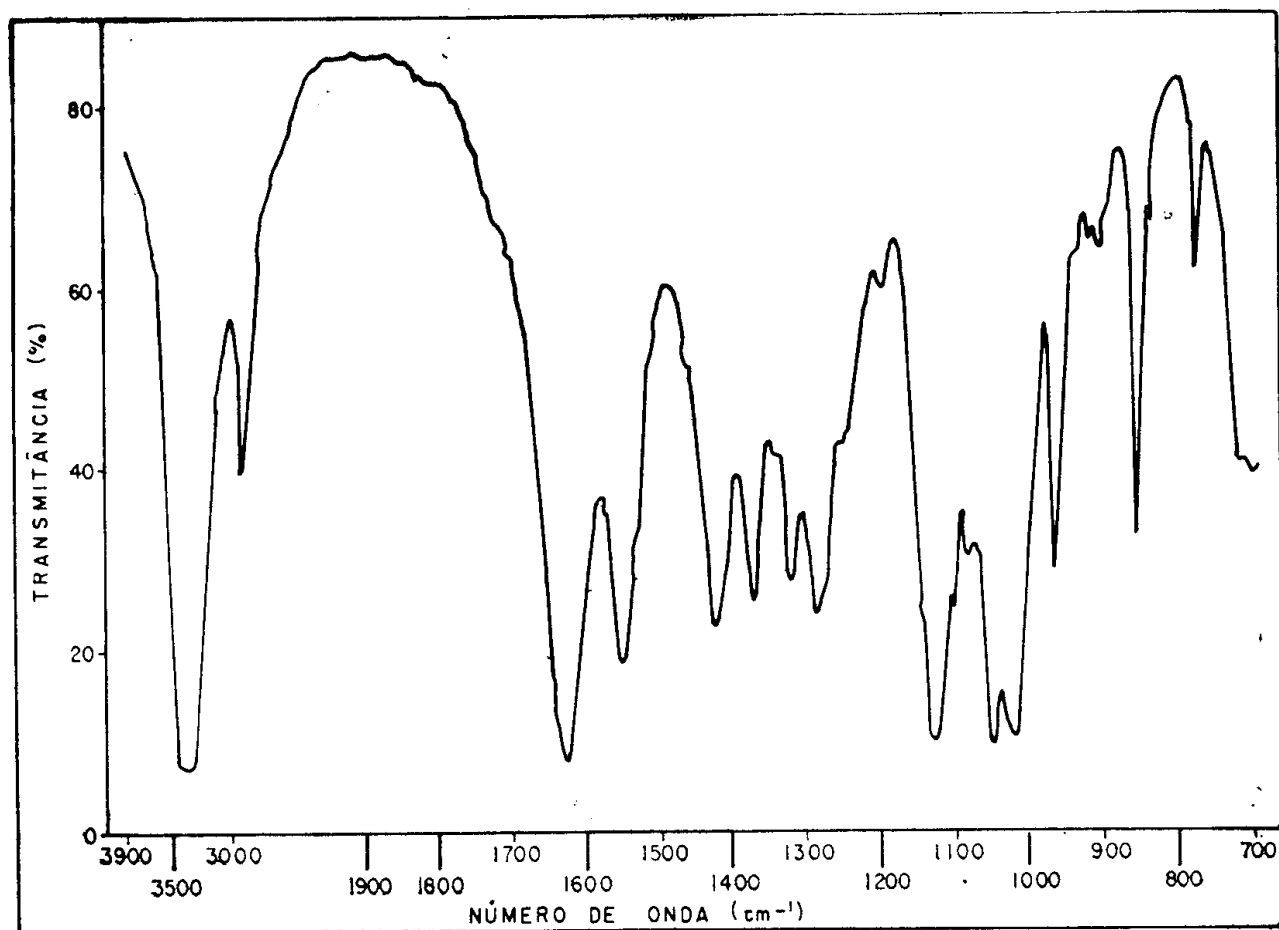


Figura 5 — Espectro infra-vermelho do N-acetil derivado do cloridrato da carapaça de caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus), em pastilha de NaCl.

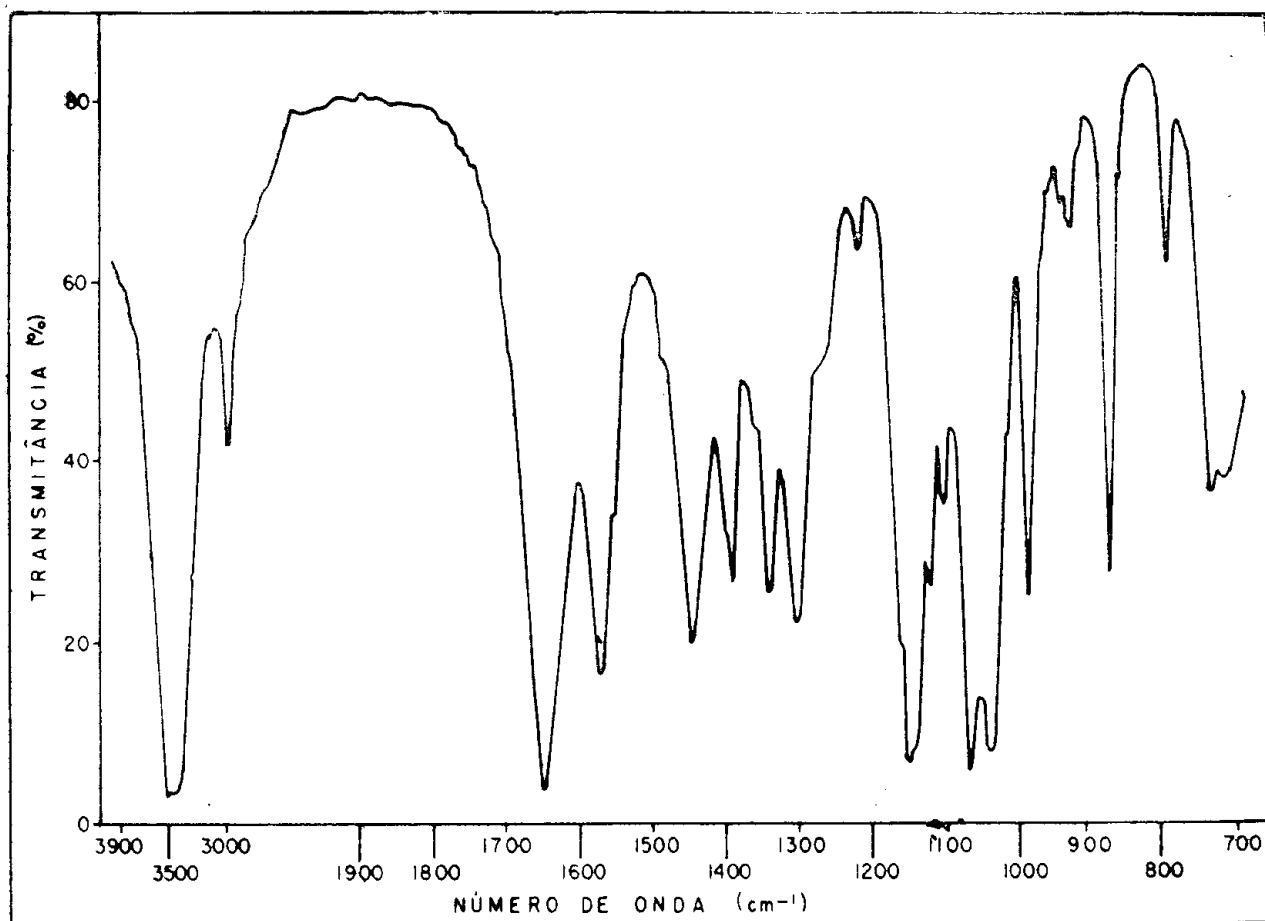


Figura 6 — Espectro infra-vermelho do N-acetil-D-glucosamina MERCK, em pastilha de NaCl.

25% ; também informam que o(s) alto(s) índice(s) de cálcio e/ou fósforo da farinha causa(m) efeitos deletérios para a nutrição de suínos e aves, intensificando a deficiência do magnésio. Por isto, recomendam a utilização da farinha de crustáceo equilibrando-se o teor de cálcio e fósforo.

Com relação a farinha do siri azul, *Callinectes sapidus* Rathbun, estudada por Meyers & Rutledge (1971), os resultados referentes ao caranguejo uçá (tabela I), mostram que os valores de proteína da farinha integral e na que corresponde à fração A são menores, sem que o teor nesta seja superior ao dobro; o valor da cinza na fração A da farinha do caranguejo uçá é muito mais alto, não havendo redução para menos da metade daquele registrado para a farinha integral; a quantidade de cálcio da fração A da farinha do caranguejo uçá é muito mais elevada, também sem que tenha havido redução para menos da metade daquela encontrada na farinha integral.

Possivelmente, as principais diferenças acima destacadas, decorrem do fato de serem distintas as espécies estudadas e da trituração mais deficiente, empregada na elaboração de farinhas do caranguejo uçá.

Cloridrato de D-glucosamina

A análise do cloridrato isolado da hidrólise ácida, feita através do espectro infra-vermelho (figura 3) e sua rotação específica (tabela II), sugerem que se trata do cloridrato de D-glucosamina.

O cloridrato de D-glucosamina, obtido por hidrólise ácida de N-acetil-D-glucosamina MERCK, mostrou o mesmo comportamento cromatográfico e idêntico espectro infra-vermelho, em relação ao cloridrato isolado da carapaça do caranguejo uçá (figuras 3 e 4), confirmando a identidade das duas substâncias.

Outra confirmação adicional desta identidade foi obtida através de comparação do N-acetil derivado, da carapaça do caranguejo uçá, com o N-acetil-D-glucosamina MERCK. Estas substâncias se revelaram idênticas, no tocante ao ponto de fusão, ponto de fusão misto, espectrometria (figuras 5 e 6) e cromatografia em camada de sílica analítica.

Purchase & Braun (1946) — citados por Inoue & Onodera (1972) —, encontraram na farinha de carapaças secas de siri(s) [espécie(s) não mencionada(s)], os rendimentos de 20-35% para quitina e de 10-12,5% para

o cloridrato de D-glucosamina. A farinha de carapaças secas do caranguejo uçá apresentou rendimentos em torno de 14% para quitina e de 4-8% para o cloridrato de D-glucosamina.

CONCLUSÕES

1 — O rendimento da farinha elaborada a partir da carapaça, vísceras e carnes residuais do caranguejo uçá, varia de 29 a 33%.

2 — As etapas da moagem e peneiramento devem ser usadas, para reduzir o teor de cinzas, aumentando consequentemente o de proteínas, na farinha do caranguejo uçá.

3 — Os rendimentos de quitina e cloridrato de D-glucosamina, na farinha do caranguejo uçá, corresponderam a cerca de 14% e 4-8%, respectivamente.

4 — A rotação ótica, cromatografia em camada delgada e espectrometria no infra-vermelho confirmaram a identificação do cloridrato de D-glucosamina.

SUMMARY

This paper deals with the meal processing, obtention and identification of D-glucosamine hydrochloride from the mangrove crab, *Ucides cordatus* (Linnaeus).

The following conclusions were drawn:

1 — The yield of meal obtained from the mangrove crab carapaces, viscera and residual meat was 29-33%.

2 — Milling and screening processes of the meal manufacture presented good results, due to the reduction of ash and consequently the higher concentration of protein.

3 — The yield of chitin and D-glucosamine hydrochloride obtained from dried mangrove crab's shell was about 14% and 4 to 8%, respectively.

4 — The identification of D-glucosamine hydrochloride was confirmed by optical rotation, thin layer chromatography and spectroscopic method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C. (Association of Official Agricultural Chemists) — 1965 — *Methods of Analysis*. William Horwitz, 10 th ed., XX + 957 pp., Washington.

Hoogland, P. L. & Hiltz, R. St. C. — 1953 — Glucosamine from lobster shells. *Fish. Res. Bd. Canada, Progress Reports of Atlantic Coast Stations*, (57) : 6-8, 1 fig.

Inoue, Y. & Onodera, K. — 1972 — Seibutsu — Kagaku — jikkensho. In Mitsui, T. et al. — *Nogei kagaku jikkensho II*. Sangyo — tosho, pp. 679-780, 12 figs., Tokyo.

Jeanloz, R. W. — 1957 — The Synthesis of D-Allosamine Hydrochloride. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, 79 (10) : 2591-2592, 1 fig.

Kifer, R. R. & Bauersfeld, P. E. — 1969 — Relative Chemical Composition and Nutritive Values of King Crab, *Paralithodes camtschatica*, and Blue Crab, *Callinectes sapidus*. *Fish. Ind. Res.*, Seattle, 5 (3) : 121-131.

Meyers, S. P. & Rutledge, J. E. — 1971 — Economic Utilization of Crustacean Meals. *Feedstuffs*, 43, 43 (Oct. 16) 46.

Ogawa, M. et al. — 1973 — Industrialização do caranguejo uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus). I — Técnicas para o processamento da carne. *Arq. Ciên. Mar, Fortaleza*, 13 (1) : 31-37, 1 fig.

Randerath, K. — 1964 — *Chromatographie sur couches minces*. Ed. Gauthier-Villars, 249 pp., Paris. Traduzido do alemão por Ngu-yên-Dang-Tam.

Suzuki, I. — 1971 — *Hakuso-chromatography no jissai*. Hirokawa shoten, 4 + 200 pp., 52 figs., Tokyo.

Takeda, M. & Tomida, T. — 1969 — Thin-Layer Chromatography of Saccharides obtained by Degradation of Chitin — II. Separation of Chitin-oligosaccharides. *J. Shimono-seki Univ. Fish.*, Shimono-seki, 17 (3) : 143-153, 6 figs.

Tarasiejska, Z. & Jeanloz, R. W. — 1957 — The Synthesis of D-Glucosamine Hydrochloride. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, 79 (15) : 4215-4218, 1 fig.