



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

MARCUS VINICIUS COSTA SILVA

SECAGEM DO CEFALOTÓRAX DE CAMARÃO ROSA POR REFRACTANCE
WINDOW E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ASTAXANTINA
UTILIZANDO OLEÍNA DE PALMA

BELÉM - PA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

MARCUS VINICIUS COSTA SILVA

SECAGEM DO CEFALOTÓRAX DE CAMARÃO ROSA POR REFRACTANCE
WINDOW E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ASTAXANTINA
UTILIZANDO OLEÍNA DE PALMA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

BELÉM - PA

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Silva, Marcus Vinicius Costa, 1991-
Secagem do cefalotórax de camarão rosa por
refractance window e extração assistida por ultrassom de
astaxantina utilizando oleína de palma / Marcus Vinicius
Costa Silva. - 2016.

Orientador: Antonio Manoel da Cruz
Rodrigues.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Belém, 2016.

1. Camarão- Secagem. 2. Alimentos- Secagem.
I. Título.

CDD 22. ed. 664.944

**SECAGEM DO CEFALOTÓRAX DE CAMARÃO ROSA POR REFRACTANCE
WINDOW E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ASTAXANTINA
UTILIZANDO OLEÍNA DE PALMA**

Por

MARCUS VINICIUS COSTA SILVA

DATA: _____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Orientador)

Prof^ª. Dra. Geormenny Rocha dos Santos
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro interno)

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro interno)

Prof^ª. Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(PPEQ/ITEC/UFPA – Membro externo)

*Dedico este trabalho a minha amada mãe Elpidia,
ao meu pai Claudio, a minha irmã Ana Claudia e
a minha namorada Rafaela, pelo apoio e incentivo
em todas as minhas realizações.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus pensamentos, me guiar e dar forças nesta longa jornada.

A minha querida mãe, Elpidia Costa, pela sua dedicação, paciência, carinho e amor inesgotável em todos os momentos de minha vida. Suas palavras, conselhos e ensinamentos seguirão comigo aonde quer que eu vá.

Ao meu amado pai, Claudio Silva, por todo o companheirismo, apoio, dedicação e ensinamentos.

A todos os meus familiares, os quais contribuíram direta ou indiretamente para que eu pudesse alcançar mais este objetivo em minha vida.

A minha namorada, Rafaela Colares, pelo total apoio, incentivo, paciência, carinho, companheirismo, compreensão e amor durante esses 4 anos que estamos juntos.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) pela grande oportunidade de cursar o mestrado.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela provisão da bolsa de mestrado por um certo período, através do processo 160905/2014-1.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues, pelo apoio, ajuda, paciência, confiança, compreensão e por todos os ensinamentos valiosos repassados.

A Prof^a Dra. Luiza Helena Meller da Silva, pela ajuda, confiança, compreensão e auxílio na orientação deste trabalho.

Aos professores Dr. Rosinelson da Silva Pena, Dra. Geormenny Rocha dos Santos e Dra. Cristiane Maria Leal Costa por terem aceitado participar da banca avaliadora e pelas suas contribuições para melhoria do trabalho.

Aos professores do PPGCTA por todos os ensinamentos e colaborações.

A todos os responsáveis (professores, técnicos e alunos) pelo Laboratório de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos da UFPA que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Amasa S/A pela doação das amostras de resíduos de camarão rosa.

À Agropalma S/A pela doação da oleína de palma.

Um agradecimento mais que especial a todos os meus amigos da turma de mestrado: Mozaniel, Samiria, Fernanda, Jáira, Alessandra e Eduarda, pela excelente companhia e amizade, pelas risadas, pelo apoio, pela ajuda e por tudo que vivemos juntos.

A TODOS os amigos do laboratório (LAMEFI) pelo companheirismo, ajuda e momentos de descontração. Em particular, agradeço aos meus parceiros Robson, Wasley e Samiria, pela grande amizade e colaboração em quase todas as etapas deste trabalho. E faço questão de mencionar o nome de cada um do laboratório e agradecer pela amizade, contribuições, dicas e auxílios em algumas análises: Dayala, Lauana, Danielle, Jézica, Kharen, Aline Nakata, Cintieley, Carina, Paula, Raiane, Rebeca, Giselle, Leticia, Paulo, Lucas, Marlia, Jessica, Carolina, Evelyn, Aline Ozana, Rutelene, Layra, Weberth, Diego, Gabriel, Danilo e Márcio.

Aos grandes amigos que a Engenharia Química me proporcionou: Pedro, Gilmar, Arthur, Josiel, Carlos Adriano e Meyre, pela amizade, apoio, momentos de descontração e muitas risadas.

À família da minha namorada, pela amizade e apoio que sempre me deram.

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e que sempre torceram por mim.

RESUMO

O cefalotórax (cabeça) do camarão rosa é geralmente removido durante o processamento e posteriormente descartado de maneira inadequada, gerando um impacto ambiental. Esse material pode ser aproveitado para a extração de astaxantina, um importante carotenoide que possui elevada capacidade antioxidante e um amplo leque de aplicações. Dessa forma, o principal objetivo deste trabalho foi obter extratos enriquecidos em astaxantina do resíduo do processamento do camarão rosa (previamente desidratado por Refractance Window - RW), através de extração ultrassônica utilizando oleína de palma como solvente. Os resíduos foram cozidos, triturados e submetidos a três processos de secagem: RW a 60, 70 e 80°C, em estufa a 60°C e liofilização. A pasta e os produtos desidratados foram caracterizados físico-quimicamente, sendo determinados os teores de umidade, atividade de água e cor. Para continuar o trabalho com apenas um dos produtos secos por RW, inicialmente foi determinada a melhor temperatura de secagem em termos de rendimento de extração, isto é, a temperatura que resultou num produto com maior teor de astaxantina. Este produto desidratado por RW e os secos por liofilização e em estufa foram submetidos à extração ultrassônica e maceração dinâmica em diferentes condições de tempo e razão solvente/amostra. Os extratos foram submetidos a ensaios de estabilidade oxidativa. A amostra liofilizada e a desidratada por RW a 60°C (60RW) foram as que apresentaram os maiores valores do parâmetro a^* e índice Chroma (C) e os menores valores de ângulo de Hue ($^{\circ}H$), demonstrando que são produtos com maior intensidade da cor vermelha e com possivelmente maior teor de astaxantina (que possui coloração vermelho-alaranjada). Dentre os produtos secos por RW, o 60RW foi o que apresentou o maior teor de astaxantina, possivelmente devido à degradação da mesma com o aumento da temperatura de secagem. Os rendimentos da extração ultrassônica aumentaram com a elevação do tempo e razão solvente/amostra e foram maiores do que os rendimentos da extração por maceração dinâmica. Os rendimentos da extração ultrassônica utilizando a amostra 60RW foram muito semelhantes aos resultados obtidos utilizando a amostra liofilizada, mostrando que a secagem por RW a 60°C é um processo que preserva a qualidade do produto, da mesma forma que a liofilização. Todos os extratos apresentaram valores de estabilidade oxidativa maiores do que a oleína de palma *in natura*, mostrando que a astaxantina extraída possui capacidade antioxidante.

Palavras-chave: Cefalotórax do camarão rosa; Refractance Window; Extração Ultrassônica; Oleína de palma; Astaxantina.

ABSTRACT

The cephalothorax (head) of the pink shrimp is usually removed during processing and later disposed in an inappropriate manner, causing an environmental impact. This material can be leveraged to astaxanthin extraction, an important carotenoid that has high antioxidant capacity and a wide range of applications. Thus, the main objective of this study was to obtain extracts enriched with astaxanthin of the pink shrimp processing residue (previously dehydrated by Refractance Window - RW) by ultrasonic extraction using palm olein as a solvent. The residues were boiled, minced and subjected to three drying processes: RW at 60, 70 and 80°C, in oven at 60°C and lyophilization. The paste and dehydrated products were characterized physico-chemically, being determined moisture, water activity and color. To continue the work with only one of the dried products by RW, initially it was determined the best temperature in terms of extraction yield, that is, the temperature which resulted in a product with higher astaxanthin content. This product dehydrated by RW and dried by lyophilization and in oven were subjected to ultrasonic extraction and dynamic maceration in different conditions of time and ratio solvent/sample. The extracts were undergoing oxidative stability tests. The lyophilized sample and dehydrated by RW at 60°C (60RW) were the ones that showed the highest values of the parameter a^* and Chroma index (C) and the lowest Hue angle values ($^{\circ}H$), showing that they are products greater intensity of red and possibly higher astaxanthin content (which has red-orange color). Among the dried products by RW, the 60RW was the one with the highest astaxanthin content, possibly due to degradation thereof with increased drying temperature. Yields of ultrasonic extraction increased with increasing time and ratio solvent/sample and were higher than the extraction yields by dynamic maceration. Yields of ultrasonic extraction using the 60RW sample were very similar to results obtained using the lyophilized sample, showing that the drying by RW at 60°C is a process that preserves the quality of the product, as well as lyophilization. All extracts showed oxidative stability values higher than the palm olein in nature, showing that the extracted astaxanthin has antioxidant capacity.

Keywords: Cephalothorax of pink shrimp; Refractance Window; Ultrasonic extraction; Palm olein; Astaxanthin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Camarão rosa (<i>Peneaus subtilis</i>).	18
Figura 2	Anatomia externa do camarão rosa.	19
Figura 3	Resíduos do processamento de camarão depositados em um aterro sanitário.	21
Figura 4	Fórmula estrutural da astaxantina.	22
Figura 5	Esquema do equipamento industrial de Refractance Window.	28
Figura 6	Diagrama esquemático da transferência de calor no processo de secagem por Refractance Window.	28
Figura 7	Fruto do dendê.	33
Figura 8	Amostragem do resíduo de camarão rosa da empresa Amasa S/A.	38
Figura 9	Amostra individual do resíduo de camarão rosa da empresa Amasa S/A.	38
Figura 10	Fluxograma das principais etapas realizadas.	39
Figura 11	Secagem da pasta dos resíduos de camarão rosa por Refractance Window.	40
Figura 12	Produto proveniente da secagem por Refractance Window a 60°C.	41
Figura 13	Amostras dos materiais desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E), todos com granulometria de 60/80 mesh. 60RW = material seco a 60°C por Refractance Window; 70RW = material seco a 70°C por Refractance Window; 80RW = material seco a 80°C por Refractance Window.	48
Figura 14	Efeito da granulometria (28/48 e 60/80 mesh) da amostra 60RW sobre os rendimentos de extração de astaxantina utilizando oleína de palma; extrações ultrassônicas, 40°C, razão solvente/amostra igual a 9 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h.	58
Figura 15	A: produto proveniente da extração, antes da centrifugação; B: produto após a centrifugação.	59
Figura 16	Primeira cubeta: oleína de palma; segunda cubeta: sobrenadante proveniente do processo de centrifugação (oleína de palma com astaxantina).	59
Figura 17	Rendimentos das extrações ultrassônicas de astaxantina da amostra 60RW (granulometria 60/80 mesh), utilizando oleína de palma; 40°C, razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h.	60

- Figura 18** Rendimentos de extração de astaxantina da amostra 60RW (granulometria 60/80 mesh), utilizando oleína de palma, por ultrassom (US) e maceração dinâmica (MD); 40°C, tempo de 2h e razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g. 62
- Figura 19** Rendimentos das extrações ultrassônicas de astaxantina das amostras E, 60RW e L, todas com granulometria 60/80 mesh, utilizando oleína de palma; 40°C, razão solvente/amostra de 9 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h. 63
- Figura 20** Tempos de indução para A: oleína de palma in natura; B: extrato obtido com as condições de 1h e 6 mL/g; C: extrato obtido com as condições de 3h e 12 mL/g. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Absorção máxima e coeficiente de extinção do padrão de astaxantina em diferentes óleos vegetais.	46
Tabela 2	Resultados de umidade e atividade de água da pasta do resíduo de camarão rosa e dos materiais desidratados por liofilização (L), por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW) e em estufa (E).	49
Tabela 3	Resultados dos parâmetros de cor da pasta do resíduo de camarão rosa e dos materiais desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E).	51
Tabela 4	Rendimentos de extração de astaxantina das amostras desidratadas por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), obtidos por maceração dinâmica a 70°C, 2h, razão solvente/amostra de 6 mL/g; solvente: oleína de palma; granulometria das amostras: 60/80 mesh.	53
Tabela 5	Rendimentos de extração de astaxantina para a amostra 60RW utilizando diferentes solventes; obtidos por maceração dinâmica a 70°C, 2h, razão solvente/amostra de 6 mL/g; granulometria das amostras: 28/48 mesh.	54
Tabela 6	Ácidos graxos majoritários da oleína de palma, óleo de castanha-do-pará, óleo de soja, <i>blend</i> de 50% de oleína de palma e 50% de óleo de castanha-do-pará e <i>blend</i> de 50% de oleína de palma e 50% de óleo de soja.	56
Tabela 7	Estabilidade oxidativa em Rancimat para oleína de palma <i>in natura</i> e extratos provenientes das extrações ultrassônicas de astaxantina da amostra 60RW (60/80 mesh) em diferentes condições de tempo e razão solvente/amostra (temperatura de 40°C; solvente: oleína de palma).	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	CAMARÃO ROSA	18
3.2	CARCINICULTURA E PESCA EXTRATIVA DO CAMARÃO.....	19
3.3	PROCESSAMENTO DO CAMARÃO E APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS	20
3.4	CAROTENOIDES.....	21
3.5	PRÉ-TRATAMENTOS DOS RESÍDUOS DO CAMARÃO ROSA	24
3.5.1	Cozimento	24
3.5.2	Secagem.....	25
3.5.2.1	Liofilização	26
3.5.2.2	Secagem em estufa	26
3.5.2.3	Secagem por Refractance Window.....	27
3.5.3	Moagem e peneiramento	30
3.6	EXTRAÇÃO.....	30
3.6.1	Extração verde	31
3.6.2	Extração ultrassônica	34
4	MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAL.....	38
4.2	MÉTODOS	39
4.2.1	Preparo da matéria-prima e obtenção da pasta.....	40
4.2.2	Processos de secagem.....	40
4.2.2.1	Secagem por Refractance Window (RW).....	40
4.2.2.2	Liofilização (L)	41
4.2.2.3	Secagem em estufa (E).....	41
4.2.3	Moagem e peneiramento dos produtos desidratados	41
4.2.4	Análises físico-químicas da pasta e dos produtos desidratados.....	42
4.2.4.1	Umidade	42
4.2.4.2	Atividade de água.....	42
4.2.4.3	Cor.....	42

4.2.5	Processos de extração	42
4.2.5.1	Determinação da melhor temperatura de secagem	42
4.2.5.2	Determinação do melhor solvente de extração	43
4.2.5.3	Extração ultrassônica	44
4.2.5.4	Extração por maceração dinâmica	45
4.2.6	Quantificação de carotenoides totais como astaxantina.....	45
4.2.7	Estabilidade oxidativa	46
4.2.8	Perfil de ácidos graxos	47
4.2.9	Análise estatística	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA PASTA E DOS PRODUTOS DESIDRATADOS	48
5.2	DETERMINAÇÃO DA MELHOR TEMPERATURA DE SECAGEM.....	53
5.3	DETERMINAÇÃO DO MELHOR SOLVENTE DE EXTRAÇÃO	54
5.4	EXTRAÇÃO ULTRASSÔNICA	57
6	CONCLUSÃO.....	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A astaxantina é um tipo de carotenoide que possui elevada atividade antioxidante e tem demonstrado efeitos benéficos em pacientes com câncer e hipertensão, aumentando assim o interesse por fontes desse composto (HUSSEIN et al., 2005). A astaxantina desperta um grande interesse das indústrias farmacêuticas, de cosméticos e como uma fonte de pigmentação na aquicultura. Ela é o principal carotenoide presente em crustáceos, principalmente em camarões.

A cabeça, as cascas e a extremidade da cauda do camarão rosa são removidas na maioria das vezes durante seu processamento. E o descarte inadequado desses subprodutos pode causar um grande impacto ambiental, pois são geralmente jogados em rios e mares ou enterrados em aterros sanitários (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013). Uma alternativa de grande agregação de valor para estes resíduos é a utilização para extração de astaxantina.

Antes das extrações, os materiais precisam passar por alguns tratamentos. Mezzomo et al. (2011) demonstraram que o cozimento dos resíduos é indispensável, pois nele ocorre o rompimento da estrutura do complexo carotenoide-proteína, aumentando assim o rendimento da extração do carotenoide. A secagem também é de fundamental importância, pois com a eliminação da água ocorre uma maior concentração dos solutos, resultando em uma maior solubilização no solvente extrator e conseqüentemente maior extração.

Em trabalhos de extração de carotenoides a partir de resíduos de camarão, os processos de remoção de água que são geralmente empregados são a secagem em estufa (MEZZOMO et al., 2011, 2013; CORREA et al., 2012; SEABRA et al., 2014) e liofilização (HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008; SÁNCHEZ-CAMARGO et al., 2011a, 2011b, 2012; PARJIKOLAEI et al., 2015; TSIAKA et al., 2015). A secagem em estufa e a liofilização demandam muito tempo, sendo esta última um processo muito caro (KOROSHI, 2005).

Um processo alternativo de remoção de água é a secagem por Refractance Window, que é uma técnica relativamente simples, de baixo custo e com tempos de secagem bem inferiores aos processos de liofilização e secagem em estufa. Para a secagem de uma quantidade semelhante de produto, por exemplo, o custo de um equipamento de Refractance Window é cerca de um terço do custo de um liofilizador, e seu consumo de energia é inferior à metade (OCHOA-MARTÍNEZ et al., 2012).

Dentre os métodos de extração sólido-líquidos mais comumente empregados, destacam-se a extração por soxhlet e a maceração dinâmica, mas devido ao longo tempo de extração e a utilização de elevadas temperaturas, essas técnicas estão gradativamente sendo substituídas por outras mais eficientes (FELLOWS, 2009).

A extração ultrassônica é um método não convencional que tem sido bastante estudado nos últimos anos na extração de compostos bioativos de matrizes vegetais, como: bagaço de maçã (PINGRET et al., 2012), folhas de *Olea europaea* L. (CAVALHEIRO, 2013), romã (TIAN et al., 2013), sementes de urucum (YOLMEH; NAJAFI; FARHOOSH, 2014), folhas de mate (KOTOVICZ; WYPYCH; ZANOELO, 2014), sementes de mamão (SAMARAM et al., 2014), pimenta (SANTOS et al., 2015) e bagaço de uva (GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015).

Entre as vantagens do uso do ultrassom para a obtenção de extratos naturais destacam-se a simplicidade do equipamento, economia no custo inicial, redução do tempo e da temperatura de extração, redução da quantidade de reagentes e elevados rendimentos de extração (MELECCHI, 2005).

Devido a questões econômicas, ambientais e de saúde pública, os solventes orgânicos, que são os mais utilizados em processos de extração, estão sendo gradativamente substituídos por solventes alternativos, surgindo a chamada extração verde, com o objetivo de obtenção de um extrato ou produto seguro e de elevada qualidade. Dentre esses solventes alternativos, destacam-se os óleos vegetais (LI et al., 2013).

Após exaustiva pesquisa na literatura constatou-se que não existe nenhum trabalho acerca da extração ultrassônica de astaxantina a partir de resíduos de camarão rosa utilizando óleos vegetais. Além disso, como também já foi mencionado, a grande maioria dos trabalhos que tratam da extração de astaxantina de resíduos de camarão, utilizaram como técnicas de remoção de água ou a liofilização ou a secagem em estufa.

Diante do exposto, objetiva-se estudar o processo de extração ultrassônica de astaxantina a partir de resíduos de camarão rosa utilizando oleína de palma como solvente, além de avaliar a possibilidade da substituição dos métodos convencionais de secagem (liofilização e secagem em estufa) dos resíduos, antes das extrações, por um método não convencional (Refractance Window).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter extratos enriquecidos em astaxantina do cefalotórax do camarão rosa (um subproduto do seu processamento), através de extração ultrassônica utilizando oleína de palma como solvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência das temperaturas de secagem por Refractance Window dos resíduos de camarão rosa na extração de astaxantina a partir de um método de extração com condições pré-estabelecidas da literatura.
- Realizar extrações com *blends* de oleína de palma com óleo de soja e com óleo de castanha-do-pará, para avaliar a possibilidade de incremento do teor de astaxantina extraída;
- Analisar os efeitos da granulometria da amostra, tempo de extração e razão solvente/amostra sobre o teor de astaxantina extraída por ultrassom;
- Avaliar a possibilidade de substituição dos métodos convencionais de secagem (liofilização e secagem em estufa) por um método não convencional (Refractance Window);
- Comparar os teores de astaxantina obtidos pela extração ultrassônica (método não convencional) e por maceração dinâmica (método convencional).
- Avaliar se a astaxantina presente nos extratos apresenta capacidade antioxidante através de ensaios de determinação da estabilidade oxidativa utilizando o equipamento Rancimat.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAMARÃO ROSA

O camarão rosa (*Peneaus subtilis*) (Figura 1) é um crustáceo muito conhecido e se caracteriza pelo seu corpo alongado. Esta espécie vive em regiões arenosas e lodosas nas enseadas de pouca profundidade ou ao longo da costa (águas tropicais e subtropicais do Atlântico, desde a América do Norte, até o litoral do Rio Grande do Sul). (IWAI, 1973; RIBEIRO-COSTA; ROCHA, 2006).



Figura 1 Camarão rosa (*Peneaus subtilis*).

Fonte: Nutrimar (2012).

A Figura 2 mostra a anatomia externa do camarão rosa, que tem seu corpo dividido em duas partes, o cefalotórax e o abdômen. O cefalotórax é constituído por 14 segmentos (6 cefálicos e 8 torácicos) formando uma peça única, a carapaça. O abdômen é constituído por 6 segmentos seguidos de uma estrutura pontiaguda chamada de telso. Possuem dois pares de antenas, sendo uma característica distintiva dos crustáceos, pois em nenhum outro grupo de artrópodes antenados se encontra um segundo par. O corpo é alongado, achatado lateralmente e revestido por um exoesqueleto formado basicamente por quitina (carboidrato) e sais de cálcio. A extremidade anterior da carapaça apresenta um prolongamento em forma de espinho, o rostro, ao longo do qual se encontram estruturas dentadas em sua superfície superior e inferior (SEBRAE, 2005; RIBEIRO-COSTA; ROCHA, 2006).

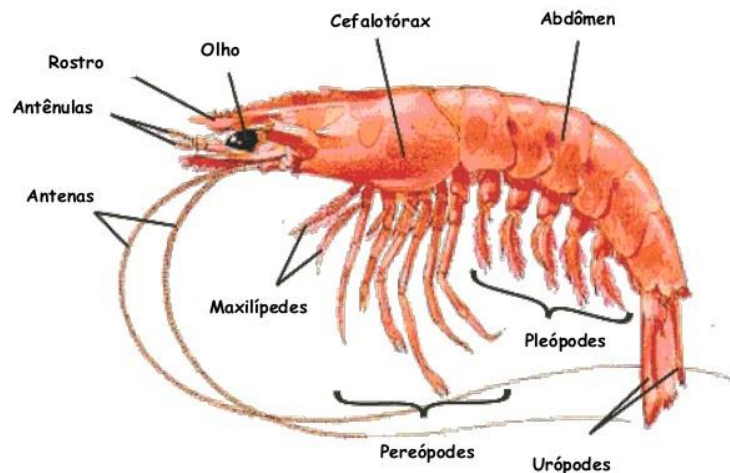


Figura 2 Anatomia externa do camarão rosa.

Fonte: Soares (2013).

3.2 CARCINICULTURA E PESCA EXTRATIVA DO CAMARÃO

O Brasil, com seu vasto litoral e sua capacidade hídrica, apresenta grande potencial pesqueiro de camarões. As duas maneiras de obtenção do camarão são a carcinicultura e a pesca extrativa. A carcinicultura (técnica de criação de camarões em viveiros) brasileira, além de participar na geração de empregos, renda e divisas, contribui de forma bastante positiva para o estabelecimento de uma nova estrutura produtiva permanente no meio rural litorâneo. Dentre as regiões produtoras no Brasil, a Norte e a Nordeste concentram as melhores condições ambientais para o pleno desenvolvimento da atividade (ABCC, 2013).

A produção mundial de camarão cultivado em 2011 foi de 3.930.059 toneladas, sendo que os maiores produtores foram e continuam sendo China, Vietnã, Tailândia, Indonésia, Índia e Equador. No Brasil, a produção de camarão cultivado foi de 75.000 toneladas em 2010, 69.571 em 2011, 75.000 em 2012 e 85.000 em 2013 (ABCC, 2014). No Brasil, os maiores produtores de camarão cultivado são os estados do Ceará e Rio Grande do Norte, que em 2011 produziram 31.982 (45,97% da produção total) e 17.825 (25,62% da produção total) toneladas, respectivamente.

Em 2011, o estado do Pará produziu 56 toneladas de camarão cultivado em 4 hectares (ha), correspondendo a 0,08% da produção nacional. O Pará é o único representante da região norte do Brasil entre os estados produtores de camarão cultivado e conta apenas com uma unidade produtiva em operação, no município de Curuçá, onde outras duas unidades

encontram-se paralisadas. Esse micro empreendimento usa água de estuário, possui um bom nível de tecnologia e apresentou a segunda maior produtividade verificada no Brasil em 2011, com um valor de 14 ton/ha/ano (ABCC, 2013).

Além da carcinicultura, a pesca extrativa do camarão no Brasil constitui-se uma das atividades de maior importância no cenário pesqueiro nacional. A produção nacional de camarão capturado em 2012 foi de 41.278 toneladas (ABCC, 2014). O camarão rosa é considerado a principal espécie de camarão pescado na região Norte do Brasil, com destaque para o estado do Pará. Belém é o principal porto e a base da indústria de processamento de camarão (ASSUNÇÃO; PENA, 2007). Tanto a carcinicultura quanto a pesca extrativa de camarão possuem futuros muito promissores, com projeções muito positivas (ABCC, 2014).

3.3 PROCESSAMENTO DO CAMARÃO E APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS

Em contrapartida ao cenário de aumento da produção do camarão, ocorre também uma maior preocupação em relação aos impactos ambientais provocados nos ecossistemas naturais (HONORATO, 2006). Durante o processamento do camarão rosa, geralmente são removidas a cabeça, as cascas e a extremidade da cauda. Estes subprodutos correspondem a, aproximadamente, 50% do peso total do camarão. Normalmente, estes subprodutos são descartados como resíduo, sendo, no geral, clandestinamente enterrados em aterros sanitários ou jogados no mar ou em rios, tornando-se um perigo potencial para o meio ambiente, além de gerar custos adicionais durante seus descartes, reduzindo a margem de lucro do sistema de produção (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013).

Quando depositados em aterros, esses resíduos são responsáveis pela formação de lixiviados e biogás, promovendo poluição, causando mau cheiro e proliferação de vetores de doenças, como insetos e ratos. Além disso, num aterro, os resíduos orgânicos em decomposição geram gás metano que polui o ar e cria perigo de explosão. A Figura 3 mostra resíduos do processamento de camarão depositados em um aterro sanitário. Quando jogados no mar ou em rios, esses resíduos liberam odores desagradáveis, proporcionam a proliferação exagerada de algas e com o grande volume gerado tornam-se um grave problema ambiental (HONORATO, 2006).



Figura 3 Resíduos do processamento de camarão depositados em um aterro sanitário.

Fonte: John (2012) (Foto: Maurício de Paiva).

Nos últimos anos, muitos estudos foram realizados quanto ao aproveitamento destes resíduos, sob diversas formas, a saber: farinha de camarão (FERNANDES et al., 2013; AZEVEDO, 2014); elaboração de produtos flavorizantes (GONÇALVES; NOGUEIRA; LOURENÇO, 2009) e extração de quitina para produção de quitosana (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013; PINTO, 2013). Outra alternativa de grande agregação de valor a estes resíduos é a sua utilização para extração de carotenoides.

3.4 CAROTENOIDES

Os carotenoides são pigmentos naturais que têm despertado o interesse de pesquisadores de diversas áreas há mais de um século. São responsáveis pelas cores amarela, laranja e vermelha, muito empregadas em diversos ramos da indústria, principalmente a alimentícia. Extensamente distribuídos na natureza, os carotenoides estão presentes em plantas, animais e micro-organismos (TEE, 1992), e segundo alguns autores, não podem ser considerados apenas como mais um grupo de pigmentos, mas como substâncias com propriedades muito especiais.

Dentre as funções conhecidas dos carotenoides estão a absorção de luz, a atividade antioxidante, a atividade anticancerígena, o transporte de oxigênio e a atividade provitamínica A; sendo esta apresentada por apenas alguns compostos. Os carotenoides possuem caráter lipofílico (são solúveis em lipídios), sendo insolúveis em água (RODRIGUES-AMAYA, 1997).

Mitrowska, Vicent e Holst (2012) descrevem quimicamente os carotenoides como uma classe de hidrocarbonetos (carotenos) e seus derivados oxigenados (xantofilas). Suas estruturas básicas refletem seus modos de biossíntese e consistem de oito unidades isoprenoides unidas e uma série de duplas ligações conjugadas, conferindo-lhes a característica cromófora. As propriedades de absorção da luz dos carotenoides derivam da presença do grupo cromóforo, na cadeia polimérica insaturada. Um cromóforo de sete ou mais duplas ligações conjugadas confere a capacidade de absorver a luz na região visível, atribuindo-lhes coloração do amarelo ao vermelho (DAVIES, 1976). Devido à presença das insaturações, os carotenoides são sensíveis à luz, à temperatura e à acidez (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006).

Os carotenoides têm sido relacionados com a intensificação do sistema imunológico e a redução do risco de doenças degenerativas, como o câncer, enfermidades cardiovasculares, degeneração macular, relacionada com a idade, e formação de catarata (RODRIGUES-AMAYA, 1997; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Os carotenoides exercem dupla função na indústria de alimentos:

- Colorir os alimentos incolores ou uniformizar sua coloração, de maneira a torná-los mais atrativos aos olhos dos consumidores;
- Enriquecer nutricionalmente os alimentos. Alguns dos carotenoides usados para este fim incluem o β -caroteno, o licopeno, a cantaxantina, a bixina, a norbixina e a astaxantina (HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013).

A astaxantina (3,3'-dihidroxi- β,β -caroteno-4,4'-diona) é um carotenoide de coloração vermelho-alaranjada, que pertence à família das xantofilas. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 4. A presença dos grupos carbonila (C=O) e hidroxila (OH) em cada um dos anéis de β -ionona pode explicar algumas das características peculiares da astaxantina, como a sua elevada atividade antioxidante e a capacidade de ser esterificada (HUSSEIN et al., 2006).

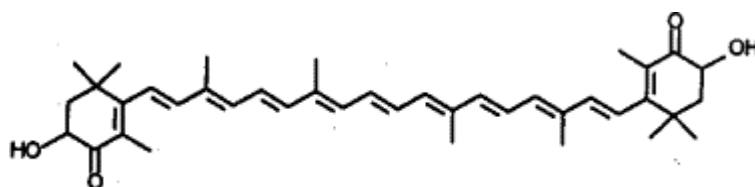


Figura 4 Fórmula estrutural da astaxantina.

Fonte: Cardoso (1997).

Dependendo da sua origem (natural ou sintética), a astaxantina pode ser encontrada na forma livre ou conjugada com outros compostos como proteínas, lipoproteínas ou esterificada com um ou dois ácidos graxos, os quais estabilizam a molécula. A astaxantina na forma livre é considerada como instável e extremamente sensível em relação aos fatores como luz, oxigênio, acidez e calor (GUERIN; HUNTLEY; OLAIZOLA, 2003; HUSSEIN et al., 2006).

A astaxantina desperta um grande interesse das indústrias farmacêuticas, alimentícia, de cosméticos e principalmente nas de ração animal (astaxantina atuando como uma fonte de pigmentação na aquicultura) (GUERIN; HUNTLEY; OLAIZOLA, 2003). A aquicultura é uma técnica de produção de organismos aquáticos (como peixes e crustáceos) em cativeiro. Alguns destes animais são incapazes de sintetizar a astaxantina. Por isso ela deve ser suplementada em suas dietas para obter a coloração desejada (de melhor aceitação do consumidor), além de possuir outras funções, incluindo: antioxidante, precursor hormonal, melhora da imunidade, reprodução, crescimento, maturação e fotoproteção (LORENZ; CYSEWSKI, 2000; OROSA et al., 2005; LIMA, 2005).

Grande parte do consumo de astaxantina na aquicultura é fornecida pela rota sintética. Entretanto, o crescimento na demanda de alimentos naturais e os altos custos dos pigmentos sintéticos têm estimulado a pesquisa de fontes naturais de astaxantina, com potencial para sua industrialização (HIGUERA-CIAPARA; FELIX-VANENZUELA; GOYCOOLEA, 2006). A astaxantina sintética é atualmente produzida através de complexas reações químicas, principalmente pelas empresas Hoffmann-La Roche AG e BASF e seu preço é bem elevado (JEON; CHO; YUN, 2006; SÁNCHEZ-CAMARGO, 2010).

As fontes naturais de astaxantina são os crustáceos (camarão e lagosta), peixes (truta e salmão), algas e alguns micro-organismos. A extração de astaxantina a partir de resíduos de camarão é um tema que tem sido bastante estudado nos últimos anos (PU; BECHTEL; SATHIVEL, 2010; SÁNCHEZ-CAMARGO et al., 2011a, 2011b, 2012; MEZZOMO et al., 2011, 2013; CAHÚ et al., 2012; CORREA et al., 2012; SOWMYA; SACHINDRA, 2012; SEABRA et al., 2014; PARJIKOALEI et al., 2015).

A astaxantina possui elevada atividade antioxidante, ou seja, possui a capacidade de remover radicais livres de um sistema e destruir o oxigênio singlete, diminuindo assim os sérios danos celulares causados por essas espécies (NAGUIB, 2000; RIBEIRO et al., 2005; SOWMYA; SACHINDRA, 2011). Estudos têm demonstrado que a astaxantina possui atividade antioxidante muito maior do que outros carotenoides como zeaxantina, luteína, cantaxantina, β -caroteno e α -tocoferol (DI MASCIO; MURPHY; SIES, 1991; MIKI, 1991;

NIELSEN et al., 1996; CHOCIAI et al., 2002). Resultados encontrados por Sowmya e Sachindra (2012) demonstraram a alta atividade antioxidante do extrato de astaxantina proveniente de resíduos de camarão.

A astaxantina tem demonstrado efeitos benéficos na redução do risco de diversas doenças, como por exemplo: câncer, hipertensão, doenças cardiovasculares, catarata, colesterol, dispepsia, obesidade, inflamações crônicas e doenças de Alzheimer e de Parkinson (GUERIN; HUNTLEY; OLAIZOLA, 2003; HUSSEIN et al., 2005; HIGUERA-CIAPARA; FELIX-VANENZUELA; GOYCOOLEA, 2006; MEZZOMO et al., 2015).

3.5 PRÉ-TRATAMENTOS DOS RESÍDUOS DO CAMARÃO ROSA

A fim de se obter maiores rendimentos de extração, alguns pré-tratamentos importantes devem ser utilizados e constantemente estudados, devido principalmente à composição e outras peculiaridades da matéria-prima, como a elevada umidade e forte associação entre a astaxantina e outras macromoléculas presentes no resíduo de camarão, como as proteínas. Alguns desses pré-tratamentos são: cozimento, secagem, moagem e peneiramento.

3.5.1 Cozimento

No camarão rosa, a astaxantina se encontra ligada a proteínas. O rápido cozimento pode resultar no rompimento da estrutura do complexo carotenoide-proteína, fazendo com que a astaxantina fique na sua forma livre, o que teoricamente aumentaria os rendimentos de extração.

Perdigão et al. (1995) estudaram a extração de carotenoides de carapaças de camarão, lagosta e caranguejo, com e sem prévio cozimento. As extrações por maceração dinâmica foram realizadas a 80°C por 30 minutos, utilizando óleo de soja. Mezzomo et al. (2011) estudaram os efeitos de diferentes pré-tratamentos (dentre eles o cozimento) nas extrações de astaxantina a partir de resíduos de camarão rosa. As extrações por maceração estática foram realizadas a 5°C por 24 horas, utilizando uma mistura de solventes (éter de petróleo, acetona e água). Nestes dois trabalhos, foi constatado que as extrações foram muito mais eficientes para aquelas amostras que passaram por um rápido cozimento.

3.5.2 Secagem

Secagem é uma operação unitária que envolve transferência simultânea de calor e massa (podendo abranger ainda a transferência de quantidade de movimento), em que ocorre a remoção de água de um alimento (MUJUNDAR, 1987).

Dependendo da espécie, a umidade do resíduo de camarão pode representar 75 % de sua composição (GILDBERG; STENBERG, 2001). E a secagem desses resíduos é de fundamental importância para os processos de extração, pois: proporciona maior superfície de contato entre o soluto e o solvente, favorecendo os processos de difusão e intensificando a transferência de massa (JUNTACHOTE; BERGHOFER, 2005; KAKUDA; KASSAM, 2006; SAHENA et al., 2009). Mezzomo et al. (2011) e Seabra et al. (2014) realizaram a extração de astaxantina de resíduos de camarão *in natura* e desidratados e verificaram que o teor de astaxantina nos resíduos secos foi bem maior.

Em trabalhos de extração de carotenoides a partir de resíduos de camarão, os processos de remoção de água que são geralmente empregados são a liofilização (HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008; SÁNCHEZ-CAMARGO et al., 2011a, 2011b, 2012; PARJIKOLAEI et al., 2015; TSIKA et al., 2015) e a secagem em estufa (MEZZOMO et al., 2011, 2013; CORREA et al., 2012; SEABRA et al., 2014).

Para aplicações industriais, algumas questões devem ser bastante discutidas, como por exemplo, a seleção do secador mais adequado, que é uma das etapas mais complexas e altamente negligenciada na literatura. Para a escolha do secador mais apropriado a cada situação deve-se responder a uma grande variedade de perguntas, no que se refere aos aspectos de custo do equipamento e do processo, facilidade de uso do equipamento, tempo do processo, tamanho da unidade de processamento, facilidade de manuseio do produto, bem como a qualidade do mesmo (KIRANOUDIS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1996; HONORATO, 2006).

Neste sentido, é de grande importância o estudo comparativo de diferentes secadores e a avaliação da possibilidade de uso de secadores alternativos aos tradicionais. Um processo alternativo de remoção de água é a secagem por Refractance Window, que é uma técnica relativamente simples, de baixo custo, com curto tempo de secagem e que fornece produtos de alta qualidade (NINDO; TANG, 2007; OCHOA-MARTÍNEZ et al., 2012).

3.5.2.1 Liofilização

A liofilização é um processo de secagem através da sublimação da água presente no alimento a baixas temperaturas e sob vácuo. Por isso, o material a ser seco deve ser previamente congelado (ORREGO-ALZATE, 2008). O processo de liofilização é caracterizado por três estágios: estágio de congelamento (o alimento torna-se completamente sólido a temperaturas inferiores ao seu ponto de início de congelamento); estágio de secagem primária (a água congelada é removida por sublimação) e estágio de secagem secundária (um leve aquecimento promove a dessorção da água ligada) (SNOWMAN, 1997).

Como o processo é realizado a baixas temperaturas e na ausência de ar, praticamente não há alteração das características sensoriais e nutricionais do produto. A maior parte das reações de deterioração são prevenidas, levando a um produto final de ótima qualidade. É uma técnica de secagem recomendada para materiais sensíveis ao oxigênio e ao calor, tais como os antioxidantes. Outras vantagens são: diminuição da perda de voláteis sem afetar a qualidade do produto; menor contração do material e maior solubilidade devido à estrutura porosa deixada pela remoção da água (ORREGO-ALZATE, 2008; CORRÊA, 2013).

Uma das maiores limitações do processo de liofilização é o longo tempo de secagem, causado pelo baixo desempenho de transferência de calor no interior do material e as baixas pressões de trabalho, que fazem com que o principal mecanismo de transferência de calor seja a radiação, já que existe pouca convecção e uma baixa condução entre as superfícies de contato sob vácuo (HAMMAMI; RENÉ, 1997; CORRÊA, 2013). Devido a isso, uma grande quantidade de energia para a sublimação e para a remoção do vapor de água da câmara é requerida, fazendo com que o processo se torne muito caro. Além disso, o custo do equipamento também é bastante elevado. A partir de uma visão industrial, deve-se buscar outras técnicas de secagem com custo mais baixo, com curto tempo de processo, mas que produzam materiais de qualidade (KOROSHI, 2005; MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007; ROSA et al., 2008).

Antes da extração de astaxantina, Sánchez-Camargo et al. (2011a) submeteram os resíduos de camarão ao processo de liofilização, que durou 48 horas para reduzir a umidade do produto a 5,5 %.

3.5.2.2 Secagem em estufa

A secagem em estufa é um dos métodos mais utilizados na área de alimentos e é baseado na remoção de água através de aquecimento. Neste tipo de secador, o alimento é

colocado em bandejas ou em outros acessórios similares, sendo exposto a uma corrente de ar quente em ambiente fechado. O ar quente transfere calor para a superfície sólida do alimento a ser seco através de convecção. Posteriormente, por condução, ocorre a troca de calor entre a superfície aquecida e o centro do material, devido ao gradiente de temperatura que existe entre estas duas regiões (FELLOWS, 2009).

Apesar do equipamento ser barato e o método ser simples, a eficiência do processo depende de um bom controle da temperatura, da movimentação do ar dentro da estufa, do tamanho e espessura da amostra e da posição da amostra dentro da estufa (DIAS, 2013). As principais desvantagens da secagem em estufa são: longo tempo de secagem (devido à lenta transferência de calor causada pela baixa difusividade térmica dos alimentos), causando alto consumo energético; não é aplicável para amostras com alto teor de voláteis; pode causar a degradação de alguns compostos presentes nos alimentos; possibilidade da secagem não uniforme do produto, dependendo da sua posição no secador (PASTORINI; BACARIN; ABREU, 2002; FELLOWS, 2009; DIAS, 2013).

As condições já utilizadas na secagem em estufa de resíduos de camarão para posterior extração de carotenoides foram as seguintes: temperatura de 60°C por 5 horas para reduzir a umidade do produto a 46,30 % (MEZZOMO et al., 2011); temperatura de 60°C por 12 horas para reduzir a umidade do produto a 8,75 % (CORREA et al., 2012); temperatura de 60°C por 10 horas para reduzir a umidade do produto a 11,21 % (MEZZOMO et al., 2013) e temperatura de 70°C por 8 horas para reduzir a umidade do produto a 8,9 % (SEABRA et al., 2014).

3.5.2.3 Secagem por Refractance Window

O processo de secagem por Refractance Window (RW) foi patenteado por Magoon (1986) e é uma técnica que utiliza energia térmica a partir da água quente, em temperaturas que variam de 60 a 98°C, para secar uma fina camada de material através da condução, convecção e radiação infravermelha (ABONYI et al., 2001; NINDO; POWERS; TANG, 2007). O aparato consiste basicamente de um reservatório contendo água quente que circula por canaletas. Sobre a superfície da água quente se encontra um filme de poliéster transparente especial (*Mylar*, do fabricante *DuPont*). Sobre a superfície desse filme, uma fina camada do produto a ser seco é uniformemente aplicada (NINDO; TANG, 2007). A Figura 5 mostra um esquema do equipamento industrial de Refractance Window, o qual apresenta um sistema de exaustão, para a remoção do vapor d'água.

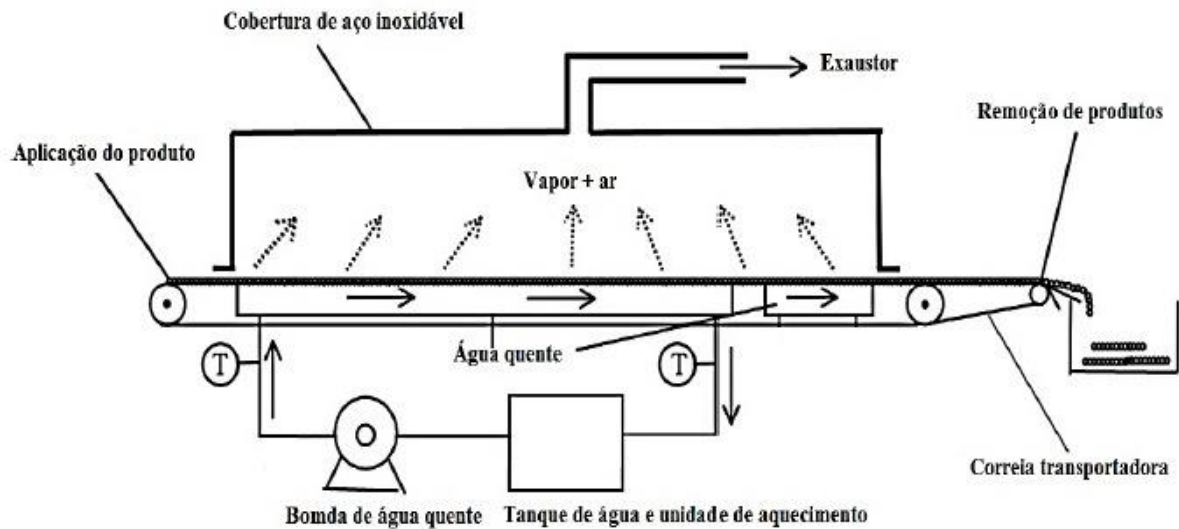


Figura 5 Esquema de equipamento industrial do Refractance Window.

Fonte: Nindo; Tang (2007).

A Figura 6 mostra um esquema da maneira pela qual o calor é transferido da água quente circulante para o material a ser seco. Os três mecanismos de transferência de calor, condução (q_{cond}), convecção (q_{conv}) e radiação (q_{rad}), contribuem para a secagem (NINDO; TANG, 2007).

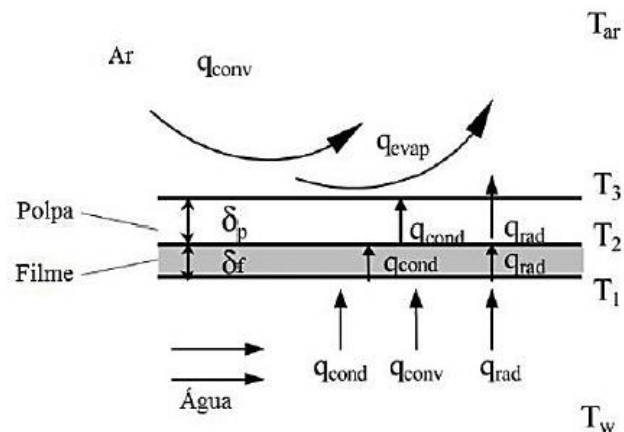


Figura 6 Diagrama esquemático da transferência de calor no processo de secagem por Refractance Window.

Fonte: Castoldi (2012), adaptado de Nindo; Tang (2007).

Esta técnica de secagem mantém a integridade dos alimentos e ingredientes no que diz respeito ao sabor, à cor e aos nutrientes e tem sido apontado como um processo potencialmente alternativo para a liofilização, *spray drying* e secagem em tambor, para a produção de pós e *flakes* (EVRANUZ, 2011). Além disso, o equipamento é simples e

relativamente barato em comparação com outros tipos de sacadores. Para a secagem de uma quantidade semelhante de material, o custo de um equipamento de Refractance Window é cerca de um terço do custo de um liofilizador, e seu consumo de energia é inferior à metade (CASTOLDI, 2012; OCHOA-MARTÍNEZ et al., 2012).

A secagem por Refractance Window já foi aplicada para diversos tipos de alimentos, como: polpa de mirtilo (NINDO; POWERS; TANG, 2007), polpa de tomate (CASTOLDI, 2012), polpa de açaí (PAVAN; SCHMIDT; FENG, 2012), fatias de manga (OCHOA-MARTÍNEZ et al., 2012), polpa de manga (CAPARINO et al., 2012; ZOTARELLI; CARCIOFI; LAURINDO, 2015), purê de mamão (OCORÓ-ZAMORA; AYALA-APONTE, 2013), mix de jambu, banana verde e tucupi (SANTOS, 2014) e mix de pupunha e tucupi (COSTA, 2015). Após exaustiva pesquisa na literatura constatou-se que não existe nenhum trabalho acerca da secagem de alimentos de origem animal por Refractance Window.

Abonyi et al. (2001) estudaram a influência dos processos de secagem (Refractance Window, liofilização, secagem em tambor e *spray drying*) na retenção das características de qualidade e sensoriais de morango e cenoura. Os autores verificaram que o morango desidratado por Refractance Window (RW) obteve uma cor comparável com a obtida na liofilização e a cor da cenoura desidratada por RW foi comparável com a cenoura *in natura*. Não houve diferença significativa na perda de vitamina C no morango, entre o RW e a liofilização. A perda de carotenoides totais na cenoura foi de 8,7 % no RW, sendo comparável com os 4,0 % na liofilização e muito inferior aos 56,1 % no secador de tambor.

Em outro estudo acerca da influência de processos de secagem sobre a retenção de características de qualidade, Nindo et al. (2003) obtiveram para aspargos a menor perda de vitamina C na secagem por Refractance Window, do que nas outras técnicas de secagem (leito de jorro, combinação de leito de jorro com micro-ondas, secagem em tambor e liofilização).

Ochoa-Martinez et al. (2012) realizaram a secagem de fatias de manga em secador de bandejas e por Refractance Window. Os autores obtiveram resultados semelhantes quanto à mudança de cor das amostras para ambos os processos de secagem e, em algumas situações, os resultados foram melhores para a secagem por RW.

O tempo de secagem é também de fundamental importância, principalmente para as indústrias. Recentes estudos têm mostrado que o tempo de secagem por Refractance Window é muito curto em comparação com outros tipos de secadores: 60 minutos na secagem a 70°C de purê de mamão com espessura de 2 mm (OCORÓ-ZAMORA; AYALA-APONTE, 2013); 50 minutos na secagem a 70°C de uma pasta contendo jambu, banana verde e tucupi (SANTOS, 2014); 45 minutos na secagem a 70°C de uma pasta contendo pupunha e tucupi,

com espessura de 0,5 mm (COSTA, 2015) e 40 minutos na secagem a 75°C de polpa de manga com espessura de 2 mm (ZOTARELLI; CARCIOFI; LAURINDO, 2015).

De acordo com o levantamento feito na literatura, pode-se afirmar que a secagem por Refractance Window é uma técnica bastante promissora e que proporciona todas as vantagens que uma indústria deseja: equipamento e processo baratos, tempo curto de secagem e produtos com elevada qualidade (conforme os trabalhos realizados até o presente momento).

3.5.3 Moagem e peneiramento

Como uma tendência geral, a diminuição do tamanho das partículas gera um aumento no rendimento das extrações, devido à elevação da área de contato entre o sólido e o solvente, facilitando o acesso do mesmo até o soluto, reduzindo as limitações de transferência de massa. A redução das partículas é, provavelmente, associada a uma quebra mais intensa da parede celular, facilitando a difusão do soluto (LAROZE et al., 2010).

Mezzomo et al. (2011) estudaram a extração de astaxantina de resíduos de camarão e verificaram que quando as amostras foram moídas, as extrações foram mais efetivas. Corrêa et al. (2012) estudaram a extração supercrítica de astaxantina de resíduos de camarão, realizaram o peneiramento das amostras em peneira de 60 mesh e obtiveram bons resultados referentes à extração.

Handayani, Indraswati e Ismadji (2008) estudaram a cinética de extração de astaxantina por maceração dinâmica a partir de resíduos de camarão, utilizando óleo de palma, em temperaturas de 50, 60 e 70°C, durante aproximadamente 180 minutos. Os autores utilizaram três amostras com diferentes granulometrias (40/60, 60/80 e 80/100 mesh) e verificaram que quanto menor o tamanho das partículas, maior foi a eficiência da extração. Os resultados a 60°C foram os seguintes: 45,488 µg astaxantina/g (40/60 mesh), 75,825 µg astaxantina/g (60/80 mesh) e 124,269 µg astaxantina/g (80/100 mesh).

3.6 EXTRAÇÃO

A extração é classificada como uma operação unitária que tem por objetivo separar substâncias a partir de diversas matrizes, sólidas ou líquidas, através de processos químicos e/ou físicos. Na indústria de alimentos, a extração é uma técnica para a separação de diversos

compostos de matrizes de origem vegetal ou animal, como por exemplo: antioxidantes, corantes, flavorizantes, alcaloides e colesterol (LEAL, 2008).

As técnicas de extração de carotenoides a partir de resíduos de camarão que estão sendo bastante utilizadas nos últimos anos são a extração por maceração dinâmica utilizando óleos vegetais (SACHINDRA; MAHENDRAKAR, 2005; HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008; PU; BECHTEL; SATHIVEL, 2010; PARJIKOLAEI et al., 2015) e a extração com CO₂ supercrítico (SÁNCHEZ-CAMARGO et al., 2011a, 2011b, 2012; CORREA et al., 2012; MEZZOMO et al., 2013). Existem apenas dois trabalhos que tratam acerca da extração ultrassônica (MEZZOMO et al., 2011; TSIAKA et al., 2015).

3.6.1 Extração verde

Em escala industrial, a etapa de recuperação dos solventes orgânicos (que são os mais utilizados na maioria das extrações), após a extração, é crucial por questões econômicas e de segurança ambiental. Entretanto, a principal preocupação é a possibilidade de haver resíduo do solvente no produto final, que pode causar riscos à saúde humana, além de reduzir seu potencial para uso em produtos alimentícios. Na maioria das utilizações do produto final, o solvente residual é indesejável por sua toxicidade, sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no aroma e no extrato obtido (BABU; CHAKRABARTI; SAMBASIVARAO, 2008; CASTRO; PRIEGOCAPOTE, 2011).

Além disso, a extração com solventes orgânicos é um processo lento, de baixa seletividade e que emprega altas temperaturas de operação, podendo assim causar a degradação térmica dos compostos termolábeis (REVERCHON; DE MARCO, 2006; MARKOM et al., 2007).

Devido a questões econômicas, ambientais e de saúde pública, os solventes orgânicos, estão sendo gradativamente substituídos por solventes alternativos, surgindo a chamada extração verde, com o objetivo de obtenção de um extrato ou produto seguro e de elevada qualidade. Dentre esses solventes alternativos, destacam-se os óleos vegetais (LI et al., 2013).

Quando se usa óleo vegetal em extrações de carotenoides, por exemplo, não é necessária a eliminação do mesmo no fim do processo, ou seja, o produto obtido é um óleo enriquecido em carotenoides. E o óleo atua como fonte energética na posterior aplicação em alimentos (SHAHIDI; SYNOWIECKI, 1991).

Sachindra e Mahendrakar (2005) utilizaram óleos vegetais (arroz, coco, girassol, mostarda e soja) para a extração de astaxantina de resíduos de camarão (*Peaneus indicus*) por um método descrito por Chen e Meyers (1982), que consiste de maceração dinâmica. Os autores verificaram que o óleo de girassol foi o mais eficiente. Diante disso, eles otimizaram o processo avaliando os efeitos do tempo de extração (60 a 180 min), da razão solvente/amostra (0,5 a 3,5 mL/g) e da temperatura (40 a 100°C). O maior teor de astaxantina (27,56 µg astaxantina/g resíduo) foi obtido utilizando o óleo de girassol a 70°C durante 120 minutos e razão óleo/amostra de 2 (mL/g).

Handayani, Indraswati e Ismadji (2008) realizaram um extenso trabalho acerca da cinética de extração de astaxantina por maceração dinâmica a partir de resíduos de camarão (*Panaeus monodon*), utilizando óleo de palma e temperaturas de 50, 60 e 70°C, durante aproximadamente 180 minutos. A razão óleo/amostra utilizada foi de 6 (mL/g). Os teores de astaxantina obtidos para os resíduos com granulometria de (60/80 mesh) foram 58,651; 75,825 e 83,441 µg/g, para as temperaturas de extração de 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Pu, Bechtel e Sathivel (2010) utilizaram óleo de linhaça para a extração de astaxantina de resíduos de camarão (*Litopenaeus setiferus*), por maceração dinâmica, a uma temperatura de 60°C por 60 minutos e com uma razão óleo/amostra igual a 1 (mL/g). O teor de astaxantina obtido foi de 48,3 µg/g.

Parjikolaei et al. (2015) utilizaram óleo de girassol para a extração de astaxantina de resíduos de camarão (*Pandalus borealis*), por maceração dinâmica. As extrações foram realizadas em temperaturas de 25, 45 e 70°C, com razões óleo/amostra de 3, 6 e 9 (mL/g) e o teor de astaxantina foi determinado em intervalos de tempo pré-estabelecidos até completar 24 horas. O maior teor de astaxantina (aproximadamente 62 µg/g) foi obtido a 70°C durante 180 minutos, com uma razão óleo/amostra de 9 (mL/g) e amostra com 30 mesh.

O foco do presente trabalho é realizar as extrações utilizando oleína de palma, devido às suas boas características físico-químicas e também porque o estado do Pará é o maior produtor de óleo de palma no Brasil. A oleína de palma é um produto obtido por fracionamento do óleo de palma refinado, que apesar de sua origem, possui propriedades físicas que tornam esses dois produtos diferentes. Por exemplo, a oleína de palma contém cerca de 44 % de ácidos graxos saturados e 56 % de insaturados, enquanto que o óleo de palma apresenta uma composição de ácidos graxos de aproximadamente 51 % de insaturados e 49 % de saturados (NUNES, 2008).

A palmeira (dendezeiro) é conhecida cientificamente por *Elaeis guineensis* Jacq., sendo que o fruto é conhecido como dendê (Figura 7). Essa palmeira é originária da Costa

Ocidental da África (Golfo da Guiné), sendo encontrada em povoamentos subespontâneos desde o Senegal até a Angola. Foi trazida ao Brasil no século XVII, pelos escravos, e adaptou-se bem ao clima tropical úmido (ARRUDA, 2004).



Figura 7 Fruto do dendê.

Fonte: Jardine e Barros (2015) (Foto: Daniela Collares).

A oleína de palma apresenta-se em fase líquida à temperatura ambiente e possui a capacidade de se misturar facilmente a qualquer outro óleo de oleaginosas (NUNES, 2008).

A oleína de palma possui boas propriedades físicas e elevada resistência à oxidação em virtude da sua composição em ácidos graxos (baixo teor de ácido linolênico) e antioxidantes naturais (vitamina E) (ARRUDA, 2004). Sua composição natural em ácidos graxos também requer uma mínima modificação química para uso em uma grande variedade de formulações alimentícias. Isto é de extrema importância e confere uma grande vantagem em relação a todos os outros óleos comestíveis líquidos, os quais requerem hidrogenação, que pode resultar na formação de ácidos graxos *trans*, podendo gerar malefícios à saúde humana (NUNES, 2008).

A indústria de óleo de palma está em crescente ascensão em todo o mundo, mas a estrutura de produção continua concentrada na Malásia e na Indonésia. No Brasil, mais de 165 mil hectares são destinados à cultura do óleo de palma, distribuídos principalmente na Região Norte e uma pequena parcela na Região Nordeste. Como já foi dito, o estado do Pará é o maior produtor de óleo de palma no Brasil e possui uma área plantada que chega a 140 mil hectares e já é responsável por cerca de 95 % da produção nacional. A maior parte da produção é utilizada nas indústrias de alimentos, de cosméticos e para produção de biodiesel (MONTEIRO, 2013).

As empresas que atuam no estado do Pará estão localizadas, em sua grande maioria, no nordeste do estado. As principais são: Agropalma, ADM, Biopalma/Vale, Denpasa, Dendê do Tauá, Marborges, Mejer, Palmasa e Petrobras/Galp Energia (Belém Bioenergia Brasil). A indústria de óleo de palma destaca-se como uma atividade econômica que tem contribuído para a geração de empregos e por ampliar a inclusão social. O setor gera mais de 10 mil empregos diretos e indiretos em toda a cadeia produtiva do óleo de palma no estado do Pará (MONTEIRO, 2013).

O Grupo Agropalma possui no município de Taiândia cerca de 42.000 hectares de área plantada, ficando atrás apenas da Vale/Biopalma, que possui mais de 60.000 hectares no município de Moju. Entretanto o Grupo Agropalma é o que possui a maior capacidade de processamento, em torno de 201 toneladas de cachos de frutos frescos (CFF) por hora, bem superior às 40 ton CFF/hora da Vale/Biopalma (MONTEIRO, 2013).

3.6.2 Extração ultrassônica

A extração ultrassônica apresenta diversas vantagens, como por exemplo: simplicidade do equipamento e da técnica; baixo custo; redução do tempo e da temperatura de extração; baixo consumo energético; possibilidade de usar diferentes solventes e misturas, bem como uma ampla gama de tamanhos de amostra; apresenta boa reprodutibilidade; redução da quantidade de reagentes; seletividade e favorecimento de reações que não ocorrem em condições normais, com consequente aumento de rendimento (MELECCHI, 2005; RODRIGUES ; PINTO, 2007; CHARPE; RATHOD, 2012; WANG et al., 2013).

O ultrassom é uma onda mecânica que se diferencia do som audível pelos seres humanos por apresentar frequências maiores que 20 kHz (CHEMAT; HUMA; KHAN, 2011) e propaga-se em meios sólidos, líquidos e gasosos (CASTRO; CAPOTE, 2007).

As ondas sonoras se propagam na matéria através de ciclos de compressão e expansão, fazendo com que as moléculas do meio se aproximem e se afastem repetidas vezes. Essa variação na pressão do líquido empregado no processo gera cavitação, com a formação de microbolhas que posteriormente implodem, liberando elevada quantidade de calor (CASTRO; CAPOTE, 2007; VEILLET; TOMAO; CHEMAT, 2010).

Em processos de extração, a presença de materiais sólidos no sistema provoca uma implosão assimétrica das microbolhas, formando jatos que colidem com a superfície do material sólido. Essas colisões promovem a ruptura das células vegetais, facilitando o mecanismo de difusão do solvente extrator para o interior do material (CASTRO; CAPOTE,

2007; SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012). Além disso, as implosões geram um aumento da temperatura, incrementando a solubilidade e a difusividade dos compostos no meio, favorecendo o aumento da eficiência da extração (VEILLET; TOMAO; CHEMAT, 2010). A associação desses fenômenos aumenta a transferência de massa e modifica o equilíbrio de fases diminuindo o tempo necessário para extração, se comparado com o mesmo processo na ausência de ultrassom (LUQUE-GARCÍA; CASTRO, 2003; MELECCHI, 2005).

Os principais equipamentos geradores de ondas ultrassônicas são o banho e a sonda. O banho de ultrassom é um aparelho simples e é o mais utilizado. Contudo, o gerador de frequência se encontra preso no fundo de uma cuba e a onda se propaga em um líquido, e com o passar do tempo a energia ultrassônica tende a perder intensidade, gerando muita dispersão dessa energia, o que pode causar problemas de reprodutibilidade dos resultados.

Apesar das desvantagens, o uso do banho de ultrassom é promissor por ser um aparelho barato, comumente encontrado nos laboratórios e por não utilizar aquecimento e não gerar danos aos compostos termolábeis (ALISSANDRAKIS et al., 2003; MEZZOMO, 2012). O pequeno aumento natural da temperatura que ocorre é vantajoso, pois como já foi mencionado, provoca o incremento da solubilidade e difusividade dos compostos, aumentando os rendimentos de extração.

Na sonda ultrassônica, o transdutor encontra-se fixado em sua extremidade, focando a energia na região do meio que contém a amostra, promovendo, assim, uma cavitação mais eficiente no líquido, o que favorece o processo de extração (ADAMS, 2002; LUQUE-GARCÍA; CASTRO, 2003). Entretanto, como a sonicação é aplicada de forma direta, a absorção da energia ultrassônica gera um aumento acentuado da temperatura, podendo causar a degradação de substâncias termosensíveis (SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012).

O efeito do ultrassom no processo de extração depende do tamanho das partículas da amostra, do tempo de extração, da razão solvente/amostra, da frequência e da potência do equipamento (MELECCHI, 2005; RODRIGUES ; PINTO, 2007; MA et al., 2008; RODRIGUES; PINTO; FERNANDES, 2008).

A frequência geralmente utilizada nos banhos de ultrassom encontra-se entre 20 a 40 kHz. Baixas frequências como as de 20 kHz são eficientes para a extração de compostos de diversas fontes, sendo predominantes os efeitos físicos gerados pela cavitação. Em baixas frequências, as bolhas formadas são maiores e implodem de maneira mais acentuada, sendo conseqüentemente mais eficazes nos processos de extração (ESCLAPEZ et al. 2011; SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012).

Quando os banhos de ultrassom são utilizados, o uso de um agitador mecânico acoplado é importante para aumentar o contato entre o solvente e a amostra, facilitando a penetração do solvente na matriz, aumentando a transferência de massa e melhorando a extração, além de simular um aparato industrial de ultrassom (SALISOVÁ; TOMA; MASON, 1997; VINATORU, 2001).

A extração ultrassônica tem sido aplicada principalmente em matrizes de origem vegetal, como por exemplo: bagaço de maçã (PINGRET et al., 2012), folhas de *Olea europaea* L. (CAVALHEIRO, 2013), romã (TIAN et al., 2013), sementes de urucum (YOLMEH; NAJAFI; FARHOOSH, 2014), folhas de mate (KOTOVICZ; WYPYCH; ZANOELO, 2014), semente de mamão (SAMARAM, 2014) e bagaço de uva (GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015).

Em relação à extração de carotenoides de resíduos de camarão, existem apenas dois trabalhos que tratam acerca da extração ultrassônica, até o presente momento. Mezzomo et al. (2011) realizaram extração ultrassônica de astaxantina em uma única condição, apenas para fins de comparação com outras técnicas de extração. O processo de extração ocorreu em um banho de ultrassom (frequência de 55 kHz), onde 5 g do resíduo de camarão rosa foram misturados com 150 mL de etanol. O processo durou 10 minutos e ao final, o material foi centrifugado. O teor de astaxantina extraído não foi satisfatório, possivelmente devido ao tipo de solvente empregado (etanol) e ao curto tempo de extração.

Normalmente, curtos tempos são empregados para extrações com sondas. Para extrações com banho, os tempos são maiores, geralmente em torno de 1 a 3 horas, dependendo da matéria prima, dos compostos a serem extraídos, da razão solvente/amostra, dentre outros fatores (SALISOVÁ; TOMA; MASON, 1997; SKERGET et al., 2005; CÁRCEL et al., 2010; SAHIN; SAMLI, 2013; SALVADOR, 2014).

Tsiaka et al. (2015) realizaram um extenso trabalho de otimização da extração ultrassônica de cantaxantina, zeaxantina e luteína a partir de resíduos de camarão (*Aristeus antennatus*). Os autores utilizaram uma sonda ultrassônica. As variáveis estudadas foram: tempo de extração (2 a 16 minutos), potência da sonda ultrassônica (375 a 750 W) e razão solvente/amostra (10 a 50 mL/g). Os solventes utilizados foram acetona, dimetilformamida e três misturas (isopropanol e hexano; éter de petróleo e acetona; éter de petróleo, acetona e etanol).

Assim como nas técnicas convencionais de extração, a extração ultrassônica também gera resíduos de solvente que precisam ser recuperados e despejados da forma correta para não causar problemas ao meio ambiente. Resíduos de solvente podem ainda permanecer no

extrato, sendo um problema para as indústrias farmacêutica e alimentícia. Dessa forma, o foco deste trabalho está na extração de astaxantina de resíduos de camarão rosa em um banho de ultrassom utilizando oleína de palma como solvente, visando a produção de extratos seguros e de qualidade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Como matéria-prima foram utilizadas amostras do cefalotórax do camarão rosa, geradas pelo seu processamento, que foram obtidas sob a forma de blocos congelados, junto à indústria processadora de pescado Amasa S/A, localizada em Belém-PA. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pará e armazenados em freezer a -20°C . A Figura 8 representa uma amostragem do resíduo obtido e a Figura 9 mostra uma amostra individual, que possui cerca de 8 cm de comprimento.



Figura 8 Amostragem do resíduo de camarão rosa da empresa Amasa S/A.

Fonte: Autoria própria.



Figura 9 Amostra individual do resíduo de camarão rosa da empresa Amasa S/A.

Fonte: Autoria própria.

Para as extrações, foram utilizados oleína de palma refinada, fornecida pela empresa Agropalma S/A, localizada em Belém-PA, e óleos comerciais refinados de soja e castanha-do-pará, adquiridos no comércio local de Belém-PA.

4.2 MÉTODOS

O fluxograma da Figura 10 apresenta as principais etapas realizadas neste trabalho.

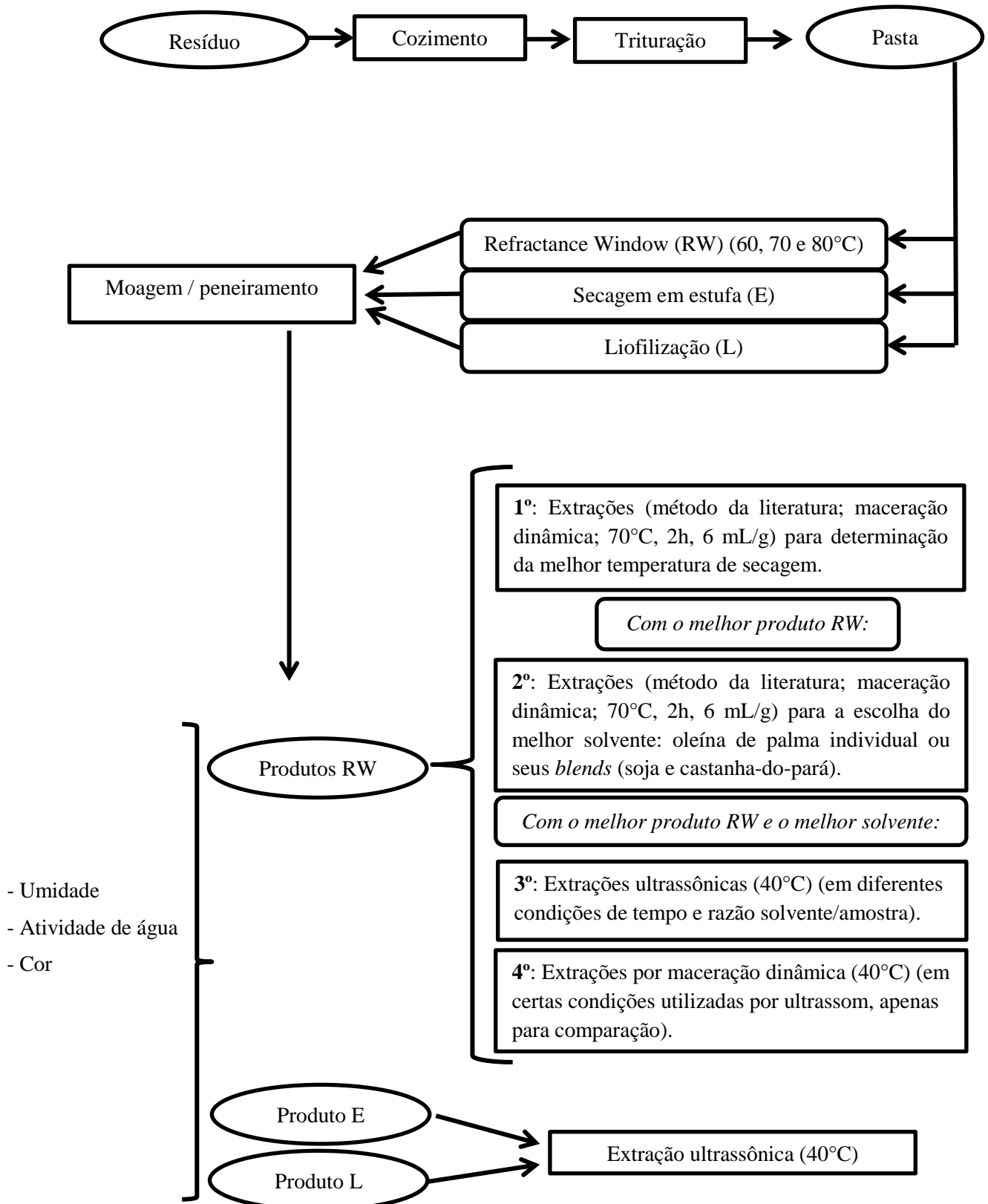


Figura 10 Fluxograma das principais etapas realizadas.

4.2.1 Preparo da matéria-prima e obtenção da pasta

Os resíduos de camarão rosa foram descongelados à temperatura ambiente e em seguida submetidos a um processo de cozimento em autoclave (CS-150/Prismatec) a 100°C por 10 minutos, seguindo a metodologia de Mezzomo et al. (2011). Posteriormente, os materiais foram triturados e homogeneizados em dois processadores de alimentos (Sire Cutter/Filizzola e RI7625/Philips Walita) por aproximadamente 5 minutos, em cada, sem adição de água; gerando uma pasta.

4.2.2 Processos de secagem

4.2.2.1 Secagem por Refractance Window (RW)

O aparato para a secagem por Refractance Window que foi utilizado consiste em um reservatório com água quente circulante, sobre o qual foi preso o filme transparente de Mylar, com 0,25 mm de espessura. A água quente circulante é proveniente de um banho termostático (Q214M2/Quimis). O equipamento possui dimensões de secagem de 50 x 75 cm e foi construído no Laboratório de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos da UFPA.

Os processos de secagem foram realizados baseados na metodologia de Castoldi (2012). O monitoramento da água de circulação do reservatório foi realizado por termopares do tipo J (VC506/Voltcraft). Em cada experimento, 800 g da pasta do resíduo do camarão foram espalhadas sobre o filme transparente, como mostra a Figura 11. As secagens da pasta foram realizadas em três temperaturas: 60, 70 e 80°C, com tempos de secagem de 60, 45 e 35 minutos, respectivamente.



Figura 11 Secagem da pasta dos resíduos de camarão rosa por Refractance Window.

Fonte: Autoria própria.

A figura 12 apresenta o produto proveniente da secagem por Refractance Window a 60°C, antes das etapas de moagem e peneiramento. O material apresentava-se na forma laminada com superfície irregular e quebradiça.



Figura 12 Produto proveniente da secagem por Refractance Window a 60°C.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2.2 Liofilização (L)

Para fins de comparação, a pasta dos resíduos de camarão rosa foi submetida ao processo de liofilização (LS3000/Terroni) por 30 h. Esse processo tem sido o mais utilizado na remoção de água de resíduos de camarão (HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008; SANCHEZ-CAMARGO et al., 2011a, 2011b, 2012; PARJIKOLAEI et al., 2015; TSIAKA et al., 2015).

4.2.2.3 Secagem em estufa (E)

Para fins de comparação, os resíduos de camarão rosa foram submetidos à secagem em estufa com circulação forçada de ar na temperatura de 60°C por 10 h, conforme metodologia de Mezzomo et al. (2013).

4.2.3 Moagem e peneiramento dos produtos desidratados

A fim de promover maior homogeneização e aumentar a superfície de contato durante as extrações, todos os produtos desidratados (produtos RW, produto L e produto E) foram submetidos a um processo de moagem (Mar-Girius Continental). Após a moagem, os

materiais foram classificados granulometricamente em duas categorias: em peneiras de 28/48 mesh e em peneiras de 60/80 mesh.

Na categoria 28/48 foram gerados materiais com diâmetros entre 0,32 mm (48 mesh) e 0,64 mm (28 mesh), ou seja, os materiais utilizados nos processos de extração foram os que passaram pela peneira de 28 e ficaram retidos na peneira de 48 mesh. Na categoria 60/80, foram gerados materiais com diâmetros entre 0,177 mm (80 mesh) e 0,25 mm (60 mesh), ou seja, os materiais utilizados nos processos de extração foram os que passaram pela peneira de 60 e ficaram retidos na peneira de 80 mesh.

4.2.4 Análises físico-químicas da pasta e dos produtos desidratados

4.2.4.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado segundo AOAC (1997), pelo método nº 925.10, utilizando a secagem em estufa com circulação de ar forçada na temperatura de $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. As amostras permaneceram na estufa até peso constante.

4.2.4.2 Cor

A análise de cor foi realizada em colorímetro (CR310, Minolta) operando no sistema CIE (L^* , a^* , b^*), sendo L^* luminosidade, a^* intensidade da cor vermelha e b^* intensidade da cor amarela. A coordenada a^* varia do vermelho ($+a^*$) ao verde ($-a^*$), e a coordenada b^* do amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$). Foram determinados também o índice Chroma (C) e o ângulo de Hue ($^{\circ}H$).

4.2.4.3 Atividade de água

A atividade de água foi determinada pela leitura direta em termohigrômetro digital (4TEV/Aqualab), com controle interno de temperatura a 25 °C .

4.2.5 Processos de extração

4.2.5.1 Determinação da melhor temperatura de secagem

Os três produtos obtidos pelas secagens por Refractance Window (60 , 70 e 80 °C) foram submetidos a um método de extração de astaxantina desenvolvido por Handayani,

Indraswati e Ismadji (2008), para determinar a melhor temperatura de secagem, isto é, a temperatura que proporciona um maior rendimento de extração de astaxantina.

A metodologia consiste de uma maceração dinâmica (HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008), na qual o resíduo de camarão em pó (granulometria 60/80 mesh) foi misturado com a oleína de palma em um balão de vidro com uma razão solvente/amostra de 6 mL/g. O sistema permaneceu sob agitação mecânica (400 rpm) (712/Fisatom) a uma temperatura de 70°C por 2 horas. A separação da solução de extrato da matriz sólida foi realizada por centrifugação (Q222B/Quimis), durante 20 minutos a uma rotação de 1000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante (extrato oleoso enriquecido em astaxantina) foi adicionado em uma cubeta para medida da absorbância, em espectrofotômetro (2000UV/Nova Instruments) e posterior quantificação do teor de astaxantina (será discutido posteriormente no item 4.2.6).

O produto (desidratado a 60, 70 ou 80°C) que apresentou o maior teor de astaxantina foi selecionado para as próximas etapas do trabalho.

4.2.5.2 Determinação do melhor solvente de extração

O resíduo de camarão em pó (selecionado a partir dos testes descritos no item 4.2.5.1) foi submetido a processos de extração de astaxantina com diferentes óleos vegetais e seus *blends*, para avaliar a possibilidade de incremento do teor de astaxantina extraída. Foram realizadas três extrações com os solventes individualmente, oleína de palma, óleo de soja e óleo de castanha-do-pará, e duas extrações com *blends* de oleína de palma com óleo de soja (50 % cada) e oleína de palma com óleo de castanha-do-pará (50 % cada). As extrações foram realizadas segundo a metodologia descrita no item 4.2.5.1, mas com os produtos na granulometria 28/48 mesh.

O óleo de soja foi escolhido para os testes devido o Brasil ser o segundo maior produtor mundial do grão, atrás apenas dos Estados Unidos. A soja é a principal oleaginosa produzida no Brasil e responde por cerca de 95 % do mercado de óleo vegetal brasileiro para alimentação humana (EMBRAPA, 2015).

O óleo de castanha-do-pará foi escolhido para os testes devido ser uma das mais importantes espécies de exploração extrativa da Amazônia. O óleo é altamente nutritivo e é rico em ômega 3, ômega 6, vitaminas A e E e selênio (SHANLEY et al., 2005).

O solvente que extraiu o maior teor de astaxantina foi selecionado para as próximas etapas do trabalho.

4.2.5.3 Extração ultrassônica

As extrações foram realizadas em um banho ultrassônico (Ultra Cleaner/Unique), com frequência de 25 kHz e temperatura de $40 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação mecânica (400 rpm). A frequência de 25 kHz foi a escolhida devido ser a menor frequência dos banhos de ultrassom disponíveis no laboratório e segundo a literatura, em frequências menores, os processos de extração são mais eficientes (ESCLAPEZ et al. 2011; SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012). A rotação de 400 rpm foi escolhida conforme o trabalho de Parjikolaei et al. (2015), em que foi constatado que dentre várias rotações estudadas, essa foi a melhor em termos de rendimentos da extração.

A melhor amostra juntamente com o melhor solvente (selecionados anteriormente) foram misturados em um balão de fundo chato, imerso no banho de ultrassom (sempre na mesma posição). Um agitador mecânico (712/Fisatom) (400 rpm) foi utilizado para facilitar a penetração do solvente na amostra e melhorar a extração, além de simular um aparato industrial de ultrassom (SALISOVÁ; TOMA; MASON, 1997; VINATORU, 2001).

Inicialmente, foram realizados testes para a determinação da melhor granulometria do produto (28/48 e 60/80 mesh). As extrações foram realizadas em diferentes tempos (1, 2 e 3h), fixando a razão solvente/amostra (9 mL/g).

A escolha dos tempos foi baseada em trabalhos nos quais foram realizadas extrações de astaxantina a partir de resíduos de camarão utilizando óleos vegetais (SACHINDRA; MAHENDRAKAR, 2005; HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008; PARJIKOLAEI et al., 2015), bem como em trabalhos nos quais foram realizadas extrações de outros compostos bioativos de diferentes matrizes vegetais, utilizando banho ultrassônico (SALISOVÁ; TOMA; MASON, 1997; SKERGET et al., 2005; CÁRCEL et al., 2010; SAHIN; SAMLI, 2013; SALVADOR, 2014). Já a razão solvente/amostra (9 mL/g) foi escolhida conforme o trabalho de Parjikolaei et al. (2015), em que foi constatado que dentre várias razões estudadas, essa foi a melhor em termos de rendimentos da extração.

O produto (28/48 ou 60/80 mesh) que apresentou o maior teor de astaxantina foi selecionado para as próximas etapas do trabalho. Com este produto selecionado, além da razão solvente/amostra de 9 mL/g já utilizada, foram realizadas extrações ultrassônicas com outras razões (6 e 12 mL/g), variando também o tempo (1, 2 e 3h) Essas condições foram escolhidas baseadas nos trabalhos descritos no parágrafo anterior. Em termos de comparação, as extrações também foram realizadas com as amostras liofilizada (L) e desidratada em estufa

(E), variando o tempo (1, 2 e 3h) e fixando a razão solvente/amostra (9 mL/g), a qual foi escolhida aleatoriamente.

Ao final de cada ensaio, a separação da solução de extrato da matriz sólida foi realizada por centrifugação (conforme descrito no item 4.2.5.1). No sobrenadante (extrato oleoso enriquecido em astaxantina), o teor de astaxantina foi determinado por espectrofotometria na região do UV-VIS (será discutido posteriormente no item 4.2.6).

4.2.5.4 Extração por maceração dinâmica

Para fins de comparação, foram realizadas extrações por maceração dinâmica nas mesmas condições da extração ultrassônica, também utilizando a amostra desidratada por Refractance Window a 60°C (granulometria 60/80 mesh). As extrações foram realizadas a uma temperatura de 40°C, sob agitação mecânica (400 rpm), variando as razões solvente/amostra (6, 9 e 12 mL/g) e fixando-se o tempo de extração (2h), o qual foi escolhido aleatoriamente.

A amostra e o solvente foram misturados em um balão de fundo chato, imerso em um banho termostático. A centrifugação também foi realizada (conforme descrito no item 4.2.5.1), para separar a fase sólida do extrato oleoso enriquecido em astaxantina.

4.2.6 Quantificação de carotenoides totais como astaxantina

O teor de astaxantina foi determinado por espectrofotometria na região do UV-VIS (2000UV/Nova Instruments), através da medida da absorbância dos extratos oleosos obtidos, em um comprimento de onda específico. Este comprimento de onda, chamado de máximo ($\lambda_{\text{máx}}$), foi determinado pela varredura entre 400 e 600 nm de uma amostra padrão de astaxantina solubilizada em cada óleo vegetal (e seus *blends*), conforme metodologia de Chen e Meyers (1984). O teor de astaxantina foi calculado pela seguinte equação (SACHINDRA; MAHENDRAKAR, 2005).

$$\text{Rendimento de extração de astaxantina } (\mu\text{g/g resíduo}) = \frac{A \times V \times F \times 10^6}{100 \times M \times CE}$$

Onde:

A = absorbância no $\lambda_{\text{máx}}$;

V = volume (mL) de extrato obtido após a centrifugação;

F = fator de diluição;

M = massa (g) do resíduo utilizado;

CE = coeficiente de extinção.

Os coeficientes de extinção (CE) também foram determinados a partir da metodologia de Chen e Meyers (1984) a partir da seguinte equação:

$$\text{Coeficiente de extinção (CE)} = 7,4428 \times 10^{13} \times \lambda_{\text{máx}}^{-3,9311}$$

Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e dos coeficientes de extinção (CE) determinados e utilizados no presente trabalho se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 Absorção máxima e coeficiente de extinção do padrão de astaxantina em diferentes óleos vegetais.

Solvente	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Coeficiente de extinção (CE)
Oleína de palma	485	2059
Óleo de soja	487	2026
Óleo de castanha-do-pará	474	2254
Oleína de palma / óleo de soja	486	2043
Oleína de palma / óleo de castanha-do-pará	479	2163

4.2.7 Estabilidade oxidativa

Os ensaios de estabilidade oxidativa da oleína de palma *in natura* e dos extratos foram realizados segundo o método proposto pela AOCS (1993), utilizando equipamento Rancimat (743/Metrohm). Foram utilizados 3 g de amostra, temperatura de 110°C e fluxo de ar de 20 L/h. A oxidação foi induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante. Os produtos voláteis são coletados em água ultrapura e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta. A curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada no decorrer da reação, sendo determinado em horas o tempo de indução, que é o tempo decorrido entre o início do teste e um aumento súbito na condutividade. As análises foram realizadas em duplicata.

Essa análise determina a eficiência do composto antioxidante (astaxantina) presente nos extratos. A estabilidade oxidativa é caracterizada pelo período de indução obtido quando

amostras de óleo são submetidas a um processo de oxidação acelerado. A determinação da eficácia de um antioxidante adicionado corresponde frequentemente à medida do alargamento do período de indução resultante da sua adição (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

4.2.8 Perfil de ácidos graxos

A composição dos ácidos graxos dos óleos individuais (palma, soja e castanha-do-pará) e dos blends (palma/soja e palma/castanha-do-pará) foi determinada por conversão dos ésteres metílicos de ácidos graxos. A metodologia utilizada foi a de Rodrigues, Darnet e Silva (2010), sendo realizada em um cromatógrafo gasoso (CP3380/Varian Inc.), associado a uma coluna capilar Varian CP-Sil 88 (60 m x 0,25 mm), acoplado ao detector de ionização em chama.

As condições operacionais foram: o gás hélio como gás de arraste com um fluxo de 0,9 mL/min., temperatura do detector e do injetor foram de 250°C e volume de amostra injetado foi de 1µl. A temperatura da coluna foi programada para: 80°C em 4 min e subsequente aumento até 205°C (4°C/min.). Os picos foram identificados por comparação do tempo de retenção. A curva de calibração foi realizada com uma mistura de ácidos graxos padrão (Nucheck 74x). A área de cada pico de retenção foi calculada usando o software Varian Star 3.4.1 e os resultados expressos em porcentagem. As análises foram realizadas em duplicata.

4.2.9 Análise estatística

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas por meio do software Statistica® versão 7.0 (STATSOFT INC., 2004), através da análise de variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey a 5% de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PASTA E DOS PRODUTOS DESIDRATADOS

As imagens dos resíduos de camarão rosa desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E) são apresentadas na Figura 13, os quais estão na granulometria de 60/80 mesh.

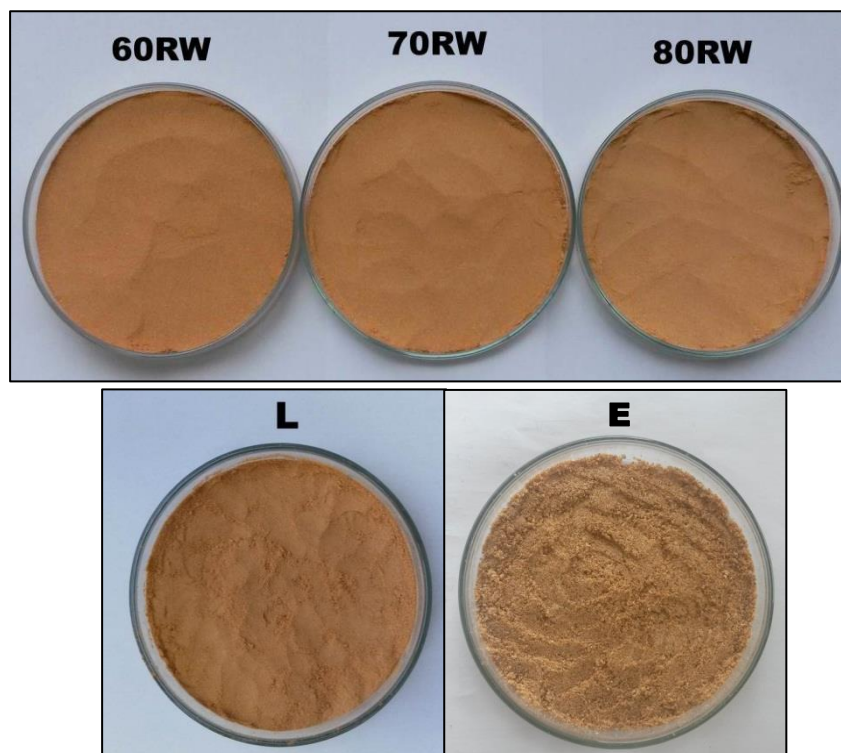


Figura 13 Amostras dos materiais desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E), todos com granulometria de 60/80 mesh. 60RW = material seco a 60°C por Refractance Window; 70RW = material seco a 70°C por Refractance Window; 80RW = material seco a 80°C por Refractance Window.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de umidade e atividade de água da pasta do resíduo de camarão rosa e dos materiais desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E) são apresentados na Tabela 2. A pasta continha uma umidade inicial de 65,94 %, valor inferior aos reportados por Sánchez-Camargo (2010) para os resíduos do camarão rosa (*Penaeus paulensis*) e por Seabra et al. (2014) para os resíduos do camarão-

branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), que apresentaram valores de 73,9 % e 73,7 %, respectivamente. Já com relação ao valor obtido por Correa et al. (2012) para os resíduos do camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), que foi de 50,84 %, o valor do presente trabalho foi maior. A composição dos resíduos do camarão pode variar dependendo de cada espécie e devido a fatores ambientais, como a localização e época da captura, assim como o tipo de alimentação, a maturidade sexual e a temperatura da água (KINSELLA, 1988).

Tabela 2 Resultados de umidade e atividade de água da pasta do resíduo de camarão rosa e dos materiais desidratados por liofilização (L), por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW) e em estufa (E).

Amostra	Umidade (%)	Atividade de água
Pasta	65,94 ± 0,38 ^a	0,9737 ± 0,00 ^a
E	10,55 ± 0,06 ^b	0,4987 ± 0,00 ^c
L	8,97 ± 0,06 ^c	0,3137 ± 0,00 ^e
60RW	10,80 ± 0,05 ^b	0,5243 ± 0,00 ^b
70RW	10,63 ± 0,05 ^b	0,5049 ± 0,01 ^c
80RW	9,26 ± 0,19 ^c	0,4753 ± 0,01 ^d

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Após os processos de secagem, houve diminuição significativa do valor de umidade (Tabela 2), passando de 65,94 % para 8,97 % (produto liofilizado – L), 10,55 % (produto seco em estufa – E), 10,80 % (produto 60RW), 10,63 % (produto 70RW) e 9,26 % (produto 80RW). Dentre as secagens por Refractance Window, pode-se observar que o processo em que foi empregada a maior temperatura de secagem (80°C) foi o que gerou o produto com menor umidade (produto 80RW, com umidade de 9,26 %). A utilização de temperaturas mais altas implica num maior gradiente de temperatura entre o material e a água quente circulante no reservatório, aumentando assim a taxa de transferência de calor, o que leva a uma maior

evaporação da água, resultando em pós com umidade mais baixa (FERRARI; RIBEIRO; AGUIRRE, 2012; TONON; BRABET; HUBINGER, 2008).

Os valores de umidade dos produtos desidratados do presente trabalho (Tabela 2) são similares aos reportados por Correa et al. (2012) e por Seabra et al. (2014) para os resíduos do camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), que apresentaram valores de 8,75 % e 8,90 %, respectivamente. Mezzomo et al. (2013) realizaram a secagem em estufa de resíduos do camarão rosa e apresentaram um valor de 11,21 % de umidade do produto seco, também similar ao valor de 10,55 % alcançado no presente trabalho, sendo as condições utilizadas as mesmas (60°C; 10h).

A redução da umidade dos resíduos após os processos de secagem pode proporcionar maiores rendimentos de extração de astaxantina, pois haverá maior superfície de contato entre o soluto e o solvente, o que facilita o processo de difusão e aumenta a transferência de massa (SAHENA et al., 2009). Existem trabalhos de extração de astaxantina a partir de resíduos de camarão que comprovaram que o teor de astaxantina extraída foi bem maior nos resíduos desidratados do que nos *in natura* (PERDIGÃO et al., 1995; MEZZOMO et al., 2011; SEABRA et al., 2014).

Os valores de atividade de água (a_w) diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$) (Tabela 2), e após os processos de secagem, houve diminuição desses valores, passando de 0,9737 (pasta) para 0,3137 (produto liofilizado – L), 0,5243 (produto 60RW), 0,5049 (produto 70RW) e 0,4753 (produto 80RW). Todos os produtos desidratados possuem estabilidade microbiológica, pois apresentaram valores de atividade de água menores que 0,6 (SCOTT, 1957).

A Tabela 3 apresenta os resultados dos parâmetros de cor da pasta do resíduo de camarão rosa e dos produtos desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E). O parâmetro L^* representa a luminosidade, o parâmetro a^* a intensidade da cor vermelha, o parâmetro b^* a intensidade da cor amarela, o índice Chroma (C) a intensidade da saturação ou intensidade da cor e o ângulo de Hue ($^{\circ}H$) representa a tonalidade da cor da amostra (0°: vermelho; 90°: amarelo; 180°: verde; 270°: azul).

Pode-se verificar na Tabela 3 que os valores de L^* não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras L (produto liofilizado) e 60RW (produto seco a 60°C por Refractance Window), com valores de 63,60 e 63,43, respectivamente. Já os produtos 70RW e 80RW apresentaram valores de L^* diferentes significativamente ($p < 0,05$) entre si e com relação aos demais produtos também. Pode-se perceber que quanto maior a

temperatura de secagem (por Refractance Window), maior foi o valor de L^* (maior luminosidade), ou seja, resultando em produtos mais claros. Os produtos desidratados mais escuros (menores valores de L^*) foram as amostras E, L e 60RW.

Tabela 3 Resultados dos parâmetros de cor da pasta do resíduo de camarão rosa e dos materiais desidratados por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), por liofilização (L) e em estufa (E).

Amostra	Parâmetros de cor				
	L^*	a^*	b^*	C	$^{\circ}H$
Pasta	$37,38 \pm 0,70^e$	$12,47 \pm 0,40^b$	$22,35 \pm 0,81^d$	$25,59 \pm 0,52^d$	$60,84 \pm 0,49^d$
E	$58,00 \pm 0,55^d$	$10,27 \pm 0,23^c$	$32,18 \pm 0,21^c$	$33,78 \pm 0,23^c$	$72,30 \pm 0,22^b$
L	$63,60 \pm 0,62^c$	$14,84 \pm 0,42^a$	$37,28 \pm 0,60^a$	$40,12 \pm 0,54^a$	$68,29 \pm 0,47^c$
60RW	$63,43 \pm 0,97^c$	$14,36 \pm 0,86^a$	$36,89 \pm 0,54^a$	$39,59 \pm 0,66^a$	$68,73 \pm 0,63^c$
70RW	$66,34 \pm 0,50^b$	$11,97 \pm 0,16^b$	$35,83 \pm 0,60^{ab}$	$37,78 \pm 0,43^b$	$71,53 \pm 0,38^b$
80RW	$68,51 \pm 0,96^a$	$9,91 \pm 0,13^c$	$34,70 \pm 0,42^b$	$36,09 \pm 0,26^b$	$74,06 \pm 0,25^a$

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Com relação ao parâmetro a^* (Tabela 3), comparando os produtos desidratados, os maiores valores foram para os produtos L (liofilizado) e 60RW, os quais não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si, mas apresentaram diferença em relação aos produtos E, 70RW, 80RW ($p < 0,05$). O parâmetro a^* indica a intensidade da cor vermelha e pode-se perceber que quanto maior a temperatura de secagem (por Refractance Window), menor foi o valor de a^* . Isso pode estar relacionado com a degradação da astaxantina (que possui coloração vermelho-alaranjada) com o aumento da temperatura, já que esse carotenoide é termosensível.

Mesmo que a temperatura da secagem em estufa tenha sido baixa ($60^{\circ}C$), o prolongado tempo de exposição (10h) da amostra a essa condição também resultou em um produto com baixo valor de a^* , o qual não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) em relação ao produto 80RW.

Os produtos L e 60RW apresentarem os maiores valores de a^* , ou seja, são produtos mais avermelhados, com possivelmente maior teor de astaxantina, já que a liofilização mantém a integridade dos alimentos e 60°C foi a menor temperatura empregada nos processos de secagem por Refractance Window. Isso demonstra que a secagem por Refractance Window a 60°C proporciona uma alta manutenção das características do material em relação à cor, sendo similar à liofilização nesse aspecto.

Silva (2014) realizou a secagem de uma pasta composta de banana verde e açai em leite de jorro, nas temperaturas de 70, 80 e 90°C. A autora também obteve o maior valor do parâmetro a^* para o produto desidratado com a menor temperatura (70°C), o que foi explicado devido à maior retenção de antocianinas.

A mesma análise realizada para o parâmetro a^* pode ser aplicada para o índice Chroma (C), que representa a intensidade da saturação ou intensidade da cor. Como já foi mencionado, a astaxantina possui coloração vermelho-alaranjada, e como a liofilização praticamente não altera as características do produto, o maior valor do índice Chroma para a amostra liofilizada pode ser explicado devido a esse fato, ou seja, resultando em um produto com coloração mais forte (cor mais viva). O produto 60RW também apresentou um alto valor do índice Chroma, não apresentando diferença significativa ($p > 0,05$) em relação ao produto liofilizado.

Os produtos E, 70RW e 80RW apresentaram os menores valores do índice Chroma (Tabela 3), ou seja, são produtos com coloração mais fraca (aspecto fosco). Isso pode ser explicado devido à degradação da astaxantina com o aumento da temperatura (produtos 70RW e 80RW) e com a exposição prolongada a uma temperatura de 60°C (produto E).

Os resultados do ângulo de Hue também podem oferecer maior embasamento para as suposições realizadas anteriormente. Entre 0 e 90°, quanto menor o ângulo, a amostra tende mais à coloração vermelho-alaranjada. E justamente os produtos que apresentaram os menores valores de ângulo de Hue foram o L e o 60RW, ou seja, são produtos mais vermelhos que os outros, possivelmente devido ao maior teor de astaxantina presente.

Como já foi dito, a secagem por Refractance Window a 60°C proporcionou resultados comparáveis à liofilização, com relação à retenção da cor. Outros autores também observaram resultados semelhantes, comparando as secagens por Refractance Window e liofilização, como Abonyi et al. (2001) na secagem de morangos e Caparino et al. (2012) na secagem de manga.

5.2 DETERMINAÇÃO DA MELHOR TEMPERATURA DE SECAGEM

A Tabela 4 apresenta os resultados de rendimento de extração de astaxantina (utilizando oleína de palma como solvente) para as amostras desidratadas por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), todas com a granulometria 60/80 mesh. Os experimentos foram baseados na metodologia de Handayani, Indraswati e Ismadji (2008): maceração dinâmica, temperatura de 70°C, tempo de 2h e razão solvente/amostra igual a 6 mL/g. Pode-se observar na Tabela 4 que os resultados apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

Tabela 4 Rendimentos de extração de astaxantina das amostras desidratadas por Refractance Window (60RW, 70RW e 80RW), obtidos por maceração dinâmica a 70°C, 2h, razão solvente/amostra de 6 mL/g; solvente: oleína de palma; granulometria das amostras: 60/80 mesh.

Amostra	Rendimento de extração de astaxantina ($\mu\text{g ASX / g resíduo}$)
60RW	$79,57 \pm 0,58^a$
70RW	$71,33 \pm 0,66^b$
80RW	$66,24 \pm 0,49^c$

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O maior valor de rendimento de extração de astaxantina foi obtido pela amostra 60RW (Tabela 4), comprovando a suposição que foi feita no item 5.1 (Tabela 3), em que foi dito que devido aos elevados valores do parâmetro a^* e índice Chroma e menor valor do ângulo de Hue, a amostra 60RW poderia conter maior teor de astaxantina. De fato, com o aumento da temperatura de secagem, houve a degradação da astaxantina, por isso as amostras 70RW e 80RW apresentaram baixos valores de a^* e C e altos valores de $^{\circ}\text{H}$ (Tabela 3), e como consequência apresentaram rendimentos de extração de astaxantina menores do que a amostra 60RW.

Para se ter uma referência, foi realizada também a extração de astaxantina a partir da amostra liofilizada (L), cujo rendimento de extração foi de 80,49 $\mu\text{g/g}$, não apresentando diferença significativa ($p > 0,05$) em relação ao resultado do produto 60RW.

O rendimento de extração de astaxantina para a amostra 60RW (79,57 $\mu\text{g ASX} / \text{g}$ resíduo) foi muito próximo ao valor reportado por Handayani, Indraswati e Ismadji (2008), 83,44 $\mu\text{g ASX} / \text{g}$ resíduo. Estes autores realizaram a extração de astaxantina de resíduos de camarão-tigre-gigante (*Panaeus monodon*) nas mesmas condições utilizadas no presente trabalho. O valor ligeiramente superior observado pelos autores pode ser explicado devido à diferença das espécies de camarão, ao tipo de desidratação empregado (os autores utilizaram a liofilização) e ao teor de umidade do produto seco (os autores não informaram o valor).

Como a amostra 60RW apresentou um maior rendimento de extração de astaxantina e os melhores parâmetros de cor, ela foi a selecionada para as próximas etapas do trabalho.

5.3 DETERMINAÇÃO DO MELHOR SOLVENTE DE EXTRAÇÃO

A Tabela 5 apresenta os resultados de rendimento de extração de astaxantina para a amostra 60RW utilizando diferentes solventes. As extrações foram por maceração dinâmica com temperatura de 70°C, tempo de 2h, razão solvente/amostra igual a 6 mL/g e amostra com granulometria 28/48 mesh.

Tabela 5 Rendimentos de extração de astaxantina para a amostra 60RW utilizando diferentes solventes; obtidos por maceração dinâmica a 70°C, 2h, razão solvente/amostra de 6 mL/g; granulometria das amostras: 28/48 mesh.

Solvente	Rendimento de extração de astaxantina ($\mu\text{g ASX} / \text{g}$ resíduo)
Oleína de palma 100 %	64,14 \pm 0,68 ^a
Óleo de castanha-do-pará 100 %	54,12 \pm 0,21 ^c
Óleo de soja 100 %	52,60 \pm 0,36 ^d
Oleína de palma 50 % / óleo de castanha-do-pará 50 %	57,34 \pm 0,47 ^b
Oleína de palma 50 % / óleo de soja 50 %	56,60 \pm 0,83 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O objetivo do trabalho é utilizar a oleína de palma como principal solvente, entretanto, esses testes (Tabela 5) foram realizados para verificar a possibilidade de incremento do

rendimento se a oleína de palma for aplicada em conjunto com outro óleo, formando um *blend*. Pode-se verificar que quando os óleos foram utilizados individualmente (linhas 1, 2 e 3 da Tabela 5), a oleína de palma foi a que proporcionou um maior rendimento de extração (64,14 µg ASX / g resíduo), seguida do óleo de castanha-do-pará e óleo de soja, com valores de 54,12 e 52,60 µg ASX / g resíduo, respectivamente. Esses três valores citados acima apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

O rendimento de extração de astaxantina utilizando óleo de soja (52,60 µg ASX / g resíduo) foi mais que o dobro do valor reportado por Sachindra e Mahendrakar (2005) (24,80 µg ASX / g resíduo), para extração de astaxantina de resíduos de camarão da espécie *Penaeus indicus*. Os autores também realizaram a extração por maceração dinâmica a 70°C por 2h, mas com algumas diferenças, que podem explicar o menor valor observado. A espécie de camarão utilizada não foi a mesma, não houve o cozimento dos resíduos antes da extração, a razão solvente/amostra foi de 2 mL/g e não foi informada a granulometria do material utilizado.

Quando os *blends* de óleos vegetais foram utilizados (Tabela 5), não houve um incremento do rendimento em relação à extração na qual foi utilizada apenas a oleína de palma. Dessa forma, não é vantajoso utilizar a oleína de palma em conjunto com os outros dois óleos vegetais utilizados. Os rendimentos de extração de astaxantina utilizando o mix oleína de palma/óleo de castanha-do-pará e o mix oleína de palma/óleo de soja não apresentaram diferença significativa entre si ($p > 0,05$).

Para tentar explicar a diferença de rendimentos obtidos para cada óleo vegetal e os *blends*, os resultados de perfil de ácidos graxos dos óleos serão analisados e correlacionados com os valores de rendimento de extração de astaxantina. A Tabela 6 mostra o perfil dos ácidos graxos majoritários de todos os óleos e *blends* utilizados no presente trabalho.

Tabela 6 Ácidos graxos majoritários da oleína de palma, óleo de castanha-do-pará, óleo de soja, *blend* de 50% de oleína de palma e 50% de óleo de castanha-do-pará e *blend* de 50% de oleína de palma e 50% de óleo de soja.

Óleo vegetal	Ácido graxo (g/100g)		
	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido oleico (C18:1, ω -9)	Ácido linoleico (C18:2, ω -6)
Oleína de palma	37,81 \pm 0,10 ^a	44,62 \pm 0,09 ^a	10,70 \pm 0,12 ^e
Castanha-do-pará	15,25 \pm 0,03 ^d	38,48 \pm 0,02 ^c	35,87 \pm 0,02 ^b
Soja	12,40 \pm 0,05 ^e	23,30 \pm 0,05 ^e	58,21 \pm 0,07 ^a
Palma 50 %/castanha-do-pará 50 %	27,21 \pm 0,11 ^b	41,90 \pm 0,04 ^b	22,40 \pm 0,04 ^d
Palma 50 %/Soja 50 %	25,00 \pm 0,02 ^c	33,73 \pm 0,02 ^d	32,19 \pm 0,05 ^c

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 6 juntamente com a Tabela 5, pode-se primeiramente inferir que o maior rendimento de extração de astaxantina, que foi obtido pela oleína de palma, pode estar relacionado com seus elevados níveis de ácido oleico e palmítico. Entretanto, pode-se perceber que os rendimentos provenientes dos óleos de castanha-do-pará e de soja (Tabela 5) são bem similares, sendo o valor do de soja ligeiramente inferior. As quantidades de ácido palmítico dos óleos de castanha-do-pará e de soja (Tabela 6) são também bem similares, sendo o valor do de soja também ligeiramente menor. Já as quantidades de ácido oleico dos óleos de castanha-do-pará e de soja são bem diferentes. Dessa forma, pode-se inferir que o ácido palmítico é o responsável pela capacidade de extração de astaxantina, sendo proporcionais o rendimento de extração com a quantidade desse ácido graxo presente no óleo.

A hipótese citada no parágrafo anterior é também confirmada quando são analisados os *blends*. Os rendimentos de extração de astaxantina utilizando o *blend* oleína de palma/óleo de castanha-do-pará e o *blend* oleína de palma/óleo de soja foram semelhantes, não apresentando diferença significativa entre si ($p > 0,05$), sendo o rendimento do segundo *blend* citado ligeiramente inferior (Tabela 5). E as quantidades de ácido palmítico dos dois *blends* são também semelhantes (Tabela 6), sendo o valor do *blend* oleína de palma/óleo de soja também ligeiramente menor. Já as quantidades de ácido oleico dos dois *blends* são bem distintas, confirmando a hipótese de que o ácido palmítico é o responsável pelo poder de extração.

Essa hipótese também pode ser aplicada nos resultados do trabalho de Sachindra e Mahendrakar (2005), no qual os rendimentos de extração de astaxantina de resíduos de camarão da espécie *Penaeus indicus* utilizando óleo de soja (24,80 µg/g) e óleo de coco (24,70 µg/g) foram praticamente idênticos. As quantidades de ácido palmítico nos óleos de soja e coco podem variar de 8 a 13 e de 9 a 12 g/100g, respectivamente, ou seja, valores bem próximos. Já as quantidades de ácido oleico são diferentes, podendo variar de 18 a 25 e de 5 a 9 g/100g nos óleos de soja e coco, respectivamente (ULLMANN, 1992).

A hipótese criada no presente trabalho leva em consideração apenas o perfil de ácidos graxos dos óleos. Entretanto, pode haver outros fatores que influenciem no rendimento de extração, como por exemplo, a viscosidade dos óleos, que pode afetar a difusividade e por consequência a extração (PARJIKOLAEI et al., 2015).

Como a oleína de palma (utilizada individualmente) foi a que proporcionou um maior rendimento de extração (64,14 µg ASX / g resíduo), ela foi a selecionada para as próximas etapas do trabalho.

5.4 EXTRAÇÃO ULTRASSÔNICA

A Figura 14 apresenta os resultados de rendimento de extração de astaxantina para a amostra 60RW utilizando oleína de palma. As extrações foram por ultrassom com temperatura de 40°C, razão solvente/amostra igual a 9 mL/g e com tempos de 1, 2 e 3h. Duas amostras foram testadas: uma com granulometria 28/48 mesh e a outra com 60/80 mesh. Pode-se observar que a granulometria das amostras exerceu um grande efeito nos rendimentos de extração. As amostras mais finas (60/80 mesh) foram as que apresentaram os maiores rendimentos de extração de astaxantina, com valores 2,67; 2,17 e 2,25 vezes maiores do que os resultados da amostra mais grossa (28/48 mesh), para os tempos de 1, 2 e 3h, respectivamente. Isso se deve ao fato de que com a diminuição do tamanho das partículas, ocorre o aumento da área de contato entre o solvente e o sólido, reduzindo as limitações de transferência de massa e aumentando os rendimentos de extração (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006; LAROZE et al., 2010).

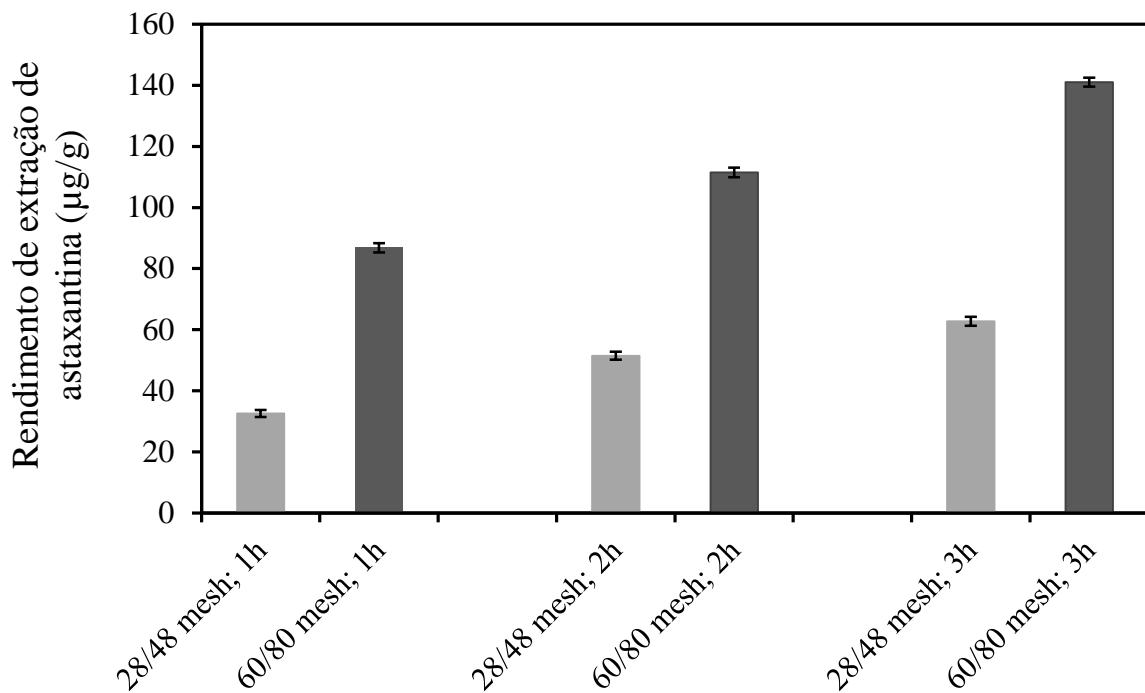


Figura 14 Efeito da granulometria (28/48 e 60/80 mesh) da amostra 60RW sobre os rendimentos de extração de astaxantina utilizando oleína de palma; extrações ultrassônicas, 40°C, razão solvente/amostra igual a 9 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h.

Outros autores apresentaram resultados com o mesmo comportamento. Handayani, Indraswati e Ismadji (2008) realizaram a extração de astaxantina por maceração dinâmica a partir de resíduos de camarão, utilizando óleo de palma, a uma temperatura de 70°C, razão solvente/amostra igual a 6 mL/g e tempo de 2h. Os rendimentos de extração foram: 48,54 µg/g (40/60 mesh), 83,44 µg/g (60/80 mesh) e 131,74 µg/g (80/100 mesh).

Parjikolaei et al. (2015) realizaram a extração de astaxantina por maceração dinâmica a partir de resíduos de camarão, utilizando óleo de girassol, a uma temperatura de 70°C, razão solvente/amostra igual a 9 mL/g e tempo de 3h. Os rendimentos de extração foram: aproximadamente 43 µg/g (8 mesh) e 62 µg/g (30 mesh).

Pode-se perceber ainda na Figura 14 que os rendimentos de extração foram aumentando com o tempo. Como a amostra com granulometria 60/80 mesh foi a que proporcionou maiores rendimentos de extração, ela foi a selecionada para as próximas etapas do trabalho.

Para demonstrar de uma maneira geral todas as fases do processo de extração, foi escolhido o experimento que consistiu de extração ultrassônica a 40°C, utilizando oleína de

palma, com uma razão solvente/amostra igual a 9 mL/g, tempo de 3h e amostra 60RW com granulometria 60/80 mesh. As Figuras 15 e 16 demonstram as fases do processo de extração.

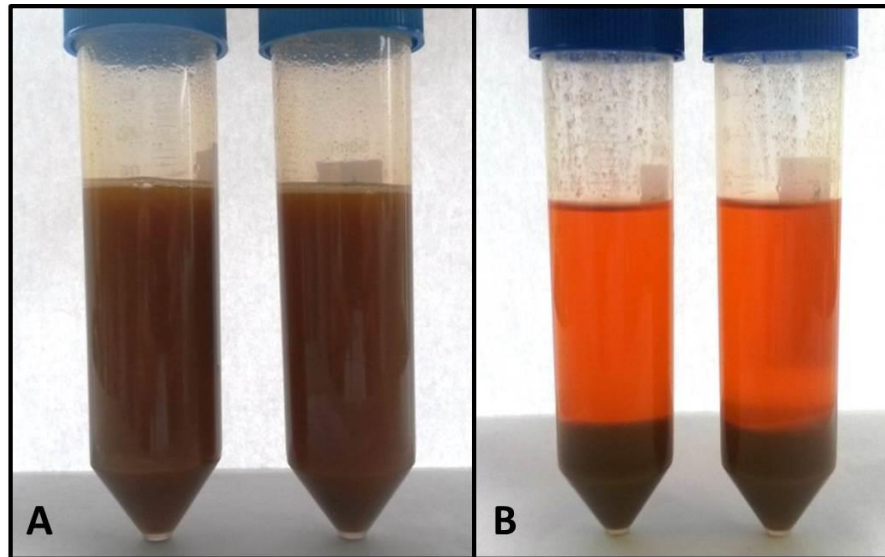


Figura 15 A: produto proveniente da extração, antes da centrifugação; B: produto após a centrifugação.

Fonte: Autoria própria.

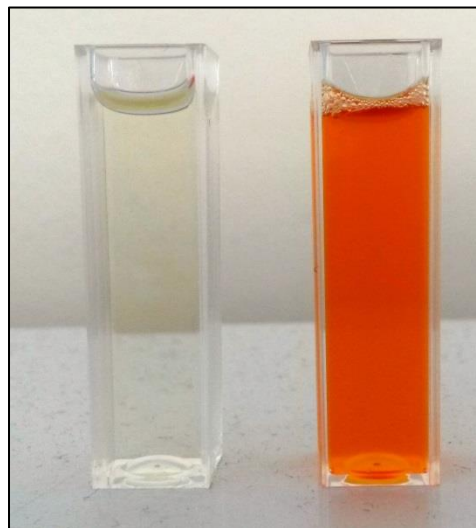


Figura 16 Primeira cubeta: oleína de palma; segunda cubeta: sobrenadante proveniente do processo de centrifugação (oleína de palma com astaxantina).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 15 (A) representa o produto proveniente das 3h de extração, antes da centrifugação, sendo um material totalmente homogêneo (oleína de palma + amostra em pó +

astaxantina). A Figura 15 (B) representa o produto após a centrifugação, sendo agora um material heterogêneo (fase inferior rica em amostra em pó e fase superior rica em oleína de palma com astaxantina). A Figura 16 mostra a diferença de coloração da primeira cubeta, que possui somente oleína de palma, para a segunda cubeta, que possui o sobrenadante proveniente do processo de centrifugação, ou seja, oleína de palma com astaxantina. Nota-se que a coloração da segunda cubeta é vermelho-alaranjada, cor da astaxantina.

A Figura 17 apresenta os resultados de rendimento de extração de astaxantina para a amostra 60RW (granulometria 60/80 mesh), utilizando oleína de palma. As extrações foram por ultrassom com temperatura de 40°C, com razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g e com tempos de 1, 2 e 3h. Pode-se verificar que fixando a razão solvente/amostra, houve um aumento do rendimento de extração com o tempo. Este comportamento também foi demonstrado nos trabalhos de Handayani, Indraswati e Ismadji (2008) e Parjikolaei et al. (2015), na extração de astaxantina de resíduos de camarão.

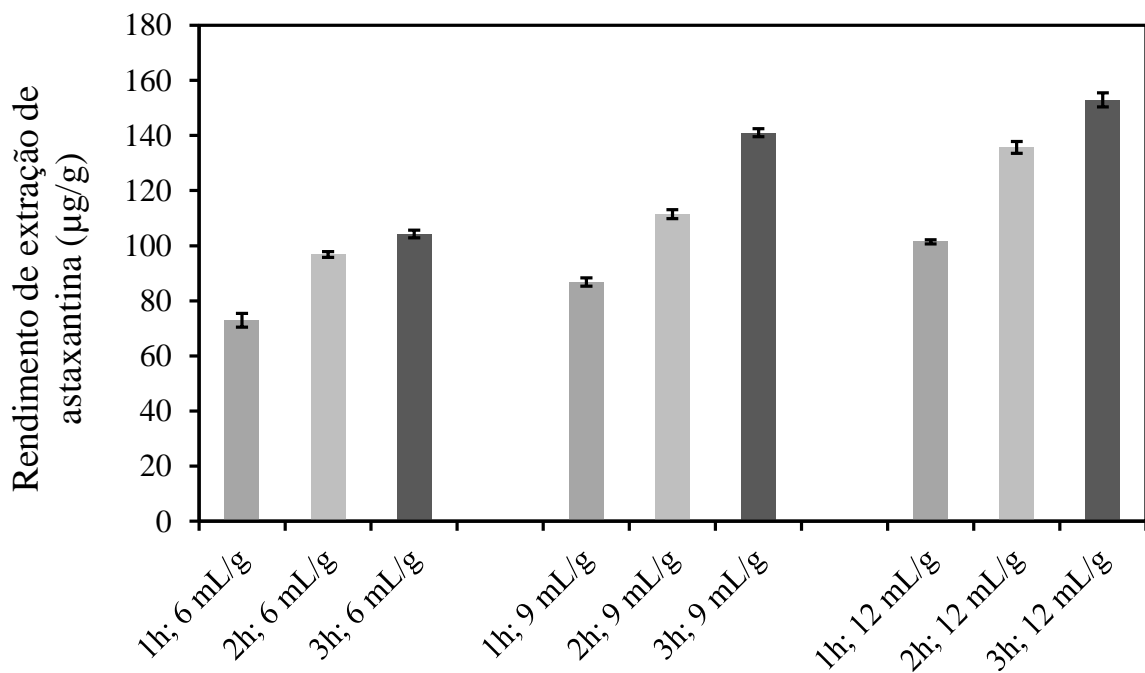


Figura 17 Rendimentos das extrações ultrassônicas de astaxantina da amostra 60RW (granulometria 60/80 mesh), utilizando oleína de palma; 40°C, razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h.

Analisando ainda a Figura 17, pode-se perceber que fixando o tempo, houve um aumento do rendimento de extração com a razão solvente/amostra. Isso pode ser explicado

devido ao fato de que quanto maior essa razão, maior será a capacidade de interação entre as moléculas (maior probabilidade de choques). Parjikolaei et al. (2015) estudaram a extração de astaxantina de resíduos de camarão com razões solvente/amostra de 3, 6 e 9 mL/g e constataram que os melhores resultados foram alcançados para os experimentos com razão de 9 mL/g.

Os valores de rendimentos de extração de astaxantina por ultrassom (Figura 17) estão na faixa de 72,97 (1h; 6mL/g) a 152,91 (3h; 12 mL/g) $\mu\text{g/g}$, mostrando que nas condições utilizadas no presente trabalho, quanto maiores a razão solvente/amostra e o tempo, maior é o rendimento.

A faixa de valores de rendimento do presente trabalho (72,97 a 152,91 $\mu\text{g/g}$) é maior do que os valores reportados por outros autores: 16,00 a 27,56 $\mu\text{g/g}$ (extração por maceração dinâmica com óleo de girassol) (SACHINDRA; MAHENDRAKAR, 2005); 41,07 a 131,74 $\mu\text{g/g}$ (extração por maceração dinâmica com óleo de palma) (HANDAYANI; INDRASWATI; ISMADJI, 2008); 19,20 a 53,00 $\mu\text{g/g}$ (extração por maceração dinâmica com solventes orgânicos e extração supercrítica) (SÁNCHEZ-CAMARGO et al., 2011); 6,40 a 20,80 $\mu\text{g/g}$ (extração por maceração dinâmica e por soxhlet com solventes orgânicos) (MEZZOMO et al., 2011).

É claro que comparações diretas não podem ser realizadas com os trabalhos citados no parágrafo anterior, pois pode haver diferenças nas condições utilizadas, como por exemplo: espécie do camarão, granulometria da amostra, tipo de secagem empregado, teor de umidade da amostra, razão solvente/amostra, tipo de extração e solventes empregados. Entretanto, uma comparação geral pode ser realizada, mostrando que as condições utilizadas no presente trabalho (como por exemplo: cozimento da amostra, secagem por Refractance Window a 60°C, granulometria de 60/80 mesh e extração ultrassônica com oleína de palma) proporcionaram valores consideráveis de rendimentos de extração de astaxantina.

O rendimento de extração de astaxantina para o experimento com razão solvente/amostra de 6 mL/g e tempo de 2h (96,83 $\mu\text{g/g}$) foi maior do que o reportado por Handayani, Indraswati e Ismadji (2008), 58,65 $\mu\text{g/g}$. Estes autores realizaram a extração de astaxantina de resíduos de camarão-tigre-gigante (*Panaeus monodon*) por maceração dinâmica a uma temperatura de 50°C, razão solvente/amostra de 6 mL/g, tempo de 2h, utilizando óleo de palma. O valor superior obtido pelo presente trabalho pode ser explicado, por exemplo, pela diferença de espécies de camarão, mas principalmente devido à diferença do tipo de extração. Handayani, Indraswati e Ismadji (2008) realizaram a maceração

dinâmica, que teoricamente é menos eficiente do que a extração ultrassônica realizada no presente trabalho.

Para fins de comparação, foram realizados três experimentos por maceração dinâmica (MD) nas mesmas condições da extração ultrassônica (US): razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g, 40°C e tempo de 2h (o qual foi escolhido aleatoriamente, sem nenhum motivo especial). Os resultados estão apresentados na Figura 18, onde pode ser observado que as extrações ultrassônicas (US) foram as que proporcionaram os maiores rendimentos de extração de astaxantina, com valores 1,66; 1,73 e 1,88 vezes maiores do que os resultados da maceração dinâmica (MD), para as razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g, respectivamente. Quanto maior a razão solvente/amostra, maior foi a diferença de rendimentos entre as extrações por maceração dinâmica e por ultrassom.

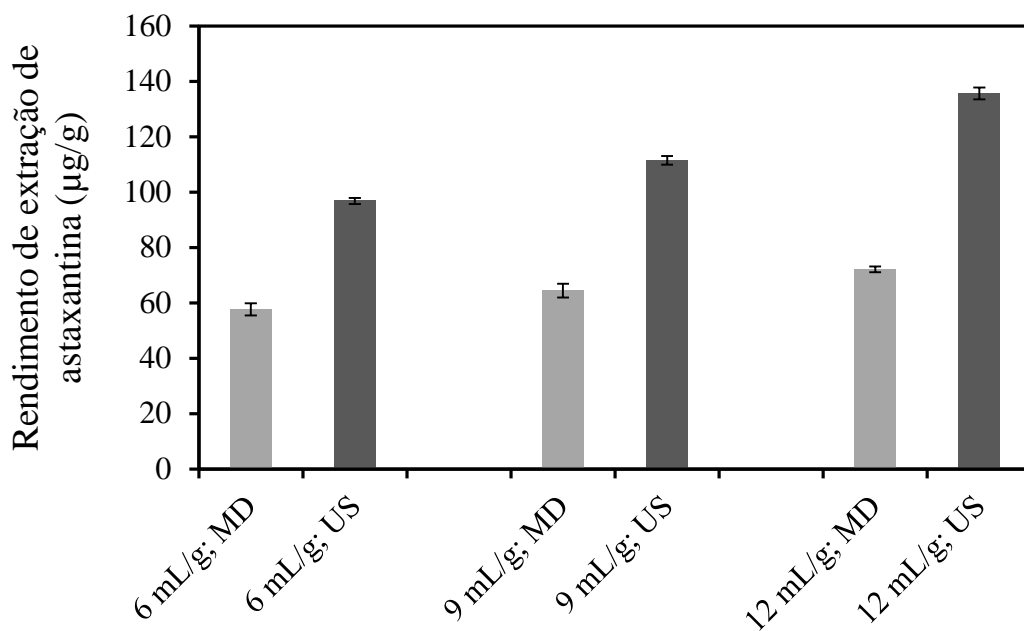


Figura 18 Rendimentos de extração de astaxantina da amostra 60RW (granulometria 60/80 mesh), utilizando oleína de palma, por ultrassom (US) e maceração dinâmica (MD); 40°C, tempo de 2h e razões solvente/amostra de 6, 9 e 12 mL/g.

Dentro das condições estudadas no presente trabalho e de acordo com as comparações com a literatura, pode-se afirmar que o processo de extração ultrassônica é mais eficiente do que o processo por maceração dinâmica. Isso pode ser explicado devido ao fato de que a propagação das ondas sonoras na presença de amostras sólidas promove a formação

de microbolhas que implodem assimetricamente, colidindo com a superfície do material. Como consequência, ocorre a ruptura das células da amostra, o que facilita o mecanismo de difusão do solvente para o interior do material, ou seja, aumenta a transferência de massa e os rendimentos de extração (MELECCHI, 2005; CASTRO; CAPOTE, 2007; SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012).

Para fins de comparação, foram realizados três experimentos de extração ultrassônica com a amostra liofilizada (L) e três com a amostra desidratada em estufa (E), nas mesmas condições das extrações realizadas com a amostra desidratada por Refractance Window (60RW): tempos de 1, 2 e 3h, 40°C e razão solvente/amostra de 9 mL/g (a qual foi escolhida aleatoriamente, sem nenhum motivo especial). Os resultados estão apresentados na Figura 19, onde é possível verificar que para os experimentos de 1 e 2h, os rendimentos de extração para as amostras 60RW e L não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si, mas apresentaram diferença em relação aos resultados obtidos nas extrações com a amostra seca em estufa. Nos experimentos com tempo de 3h, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os rendimentos para todas as amostras (60RW: 140,99 $\mu\text{g/g}$; L: 148,07 $\mu\text{g/g}$; E: 116,8 $\mu\text{g/g}$), embora os valores obtidos para a 60RW e L sejam muito próximos.

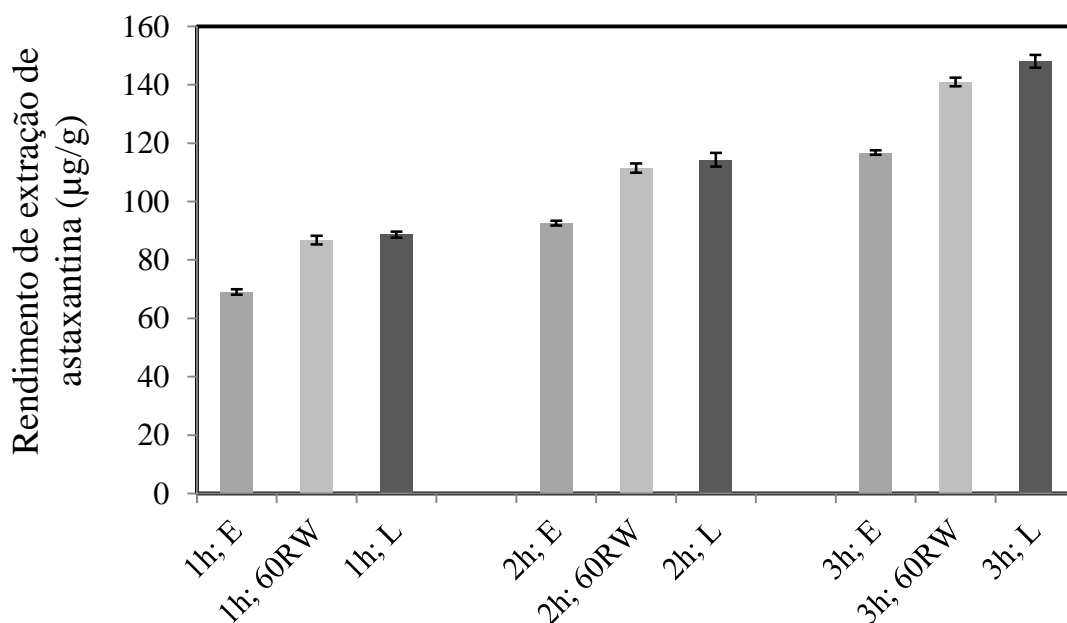


Figura 19 Rendimentos das extrações ultrassônicas de astaxantina das amostras E, 60RW e L, todas com granulometria 60/80 mesh, utilizando oleína de palma; 40°C, razão solvente/amostra de 9 mL/g e tempos de 1, 2 e 3h.

Os dados da Figura 19 confirmam os resultados de cor da Tabela 3 (item 5.1). Os dados mostram que o processo de secagem por Refractance Window a 60°C promove elevada retenção das características do produto, sendo comparável ao processo de liofilização. Isso é de grande relevância, pois se trata de mais um trabalho que confirma que a secagem por Refractance Window é uma importante alternativa em relação ao processo de liofilização, que é um processo caro e demorado.

A secagem por Refractance Window é um processo simples, de baixo custo e com tempos bem menores do que a liofilização. No presente trabalho, a amostra 60RW foi obtida com 1h de secagem. Já a amostra L foi obtida com 36h de liofilização. E os resultados de rendimentos de extração foram bem semelhantes.

As extrações utilizando a amostra desidratada em estufa (E) apresentaram os menores valores de rendimento (Figura 19), fato que também está de acordo com a discussão realizada com os dados da Tabela 3 (item 5.1), em que foi dito que devido à excessiva exposição da amostra a uma condição de temperatura relativamente alta (60°C), houve maior degradação da astaxantina.

Embora os valores de rendimento obtidos nas extrações com a amostra E (1h: 69,03 µg/g; 2h: 92,61 µg/g; 3h: 116,8 µg/g) tenham sido menores do que os obtidos com as amostras 60RW e L, os mesmos são maiores do que os reportados na literatura, em trabalhos que também utilizaram a secagem em estufa. Mezzomo et al. (2011) utilizaram a secagem em estufa de resíduos do camarão rosa a uma temperatura de 60°C por 5 horas e realizaram diversos métodos de extração de astaxantina, em que o maior valor obtido (20,8 µg/g) foi pela extração por soxhlet utilizando hexano e isopropanol. Já Mezzomo et al. (2013) utilizaram a secagem em estufa de resíduos do camarão rosa a uma temperatura de 60°C por 10 horas e realizaram extração supercrítica de astaxantina, cujo maior valor obtido foi de 26,82 µg/g.

Com o propósito de avaliar a qualidade dos extratos obtidos pelas extrações ultrassônicas de astaxantina, foram realizados testes de estabilidade oxidativa. Na Tabela 7 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat dos extratos oleosos com astaxantina, bem como da amostra de controle (oleína de palma). A análise em Rancimat é um teste de oxidação forçada, em que ela é acelerada pela alta temperatura e pela oxigenação (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). O período de indução é o tempo necessário para início do processo de oxidação, ou seja, quanto maior esse período, maior é a estabilidade oxidativa da amostra.

Tabela 7 Estabilidade oxidativa em Rancimat para oleína de palma *in natura* e extratos provenientes das extrações ultrassônicas de astaxantina da amostra 60RW (60/80 mesh) em diferentes condições de tempo e razão solvente/amostra (temperatura de 40°C; solvente: oleína de palma).

Amostra	Período de indução (h)
Controle (oleína de palma)	6,87 ± 0,03 ^d
3h; 12 mL/g	10,50 ± 0,14 ^a
2h; 12 mL/g	9,65 ± 0,25 ^b
1h; 12 mL/g	9,05 ± 0,07 ^c
3h; 9 mL/g	9,85 ± 0,15 ^b
2h; 9 mL/g	9,44 ± 0,10 ^{bc}
1h; 9 mL/g	8,47 ± 0,02 ^c
3h; 6 mL/g	9,18 ± 0,22 ^{bc}
2h; 6 mL/g	8,51 ± 0,14 ^c
1h; 6 mL/g	8,42 ± 0,16 ^c

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Como pode ser observado na Tabela 7, o menor período de indução foi para a oleína de palma *in natura*, com 6,87 h. Os extratos apresentaram valores na faixa de 8,42 a 10,50 h, todos acima de 6,87 h, ou seja, houve um incremento da estabilidade oxidativa em relação à oleína de palma *in natura*. Isso confirma que a astaxantina extraída possui capacidade antioxidante, característica muito importante desse tipo de carotenoide.

O menor período de indução (8,42 h) foi obtido pela extração com tempo de 1 h e razão solvente/amostra de 6 mL/g e o maior período de indução (10,50 h) foi obtido pela extração com tempo de 3 h e razão solvente/amostra de 12 mL/g, justamente o experimento que proporcionou o maior rendimento de extração (152,91 µg/g) (Figura 17). A Figura 20 apresenta os gráficos obtidos diretamente pelo software do equipamento Rancimat, os quais mostram a diferença do tempo de indução entre a oleína de palma *in natura* e os extratos obtidos pelos experimentos citados acima.

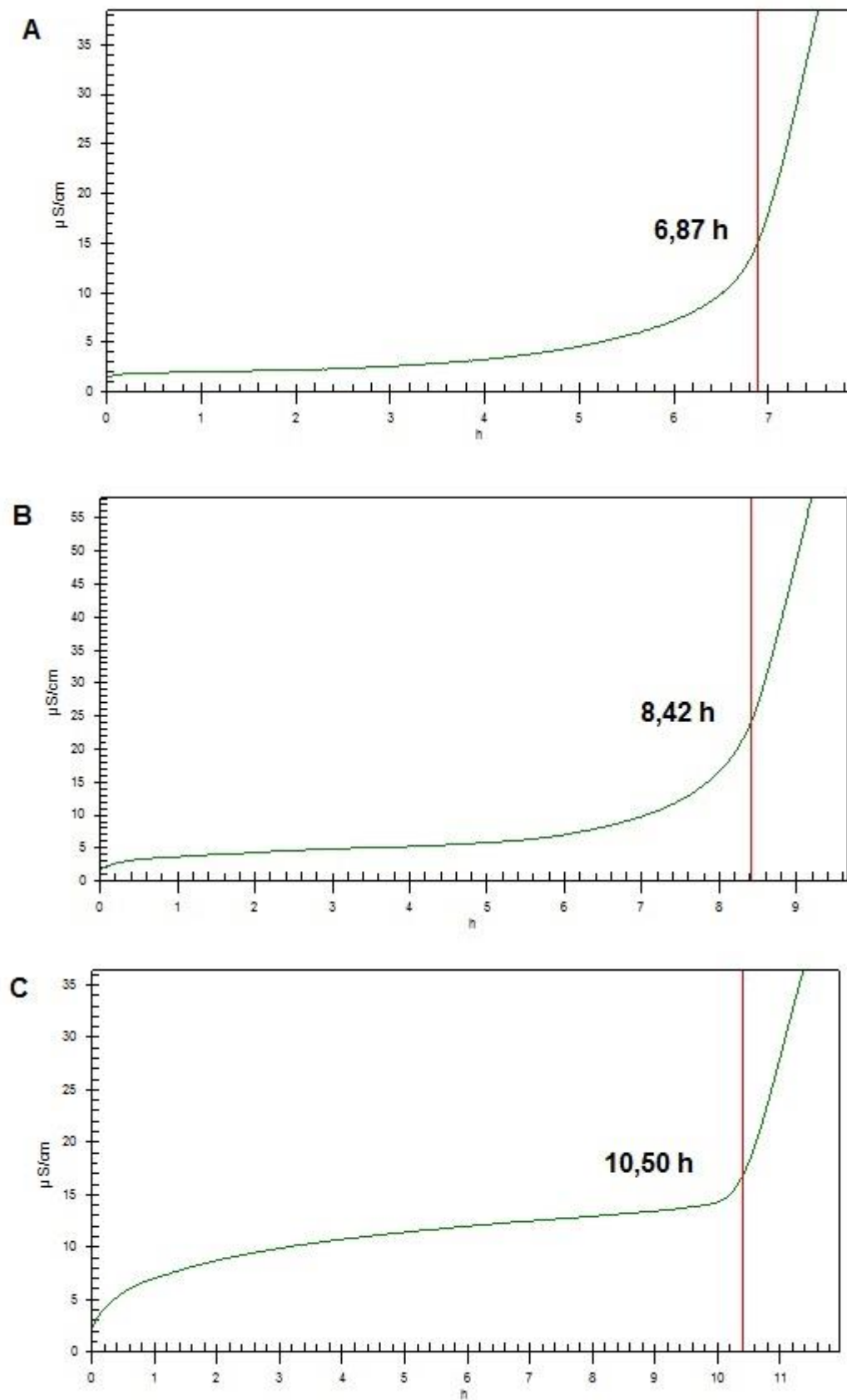


Figura 20 Tempos de indução para *A*: oleína de palma in natura; *B*: extrato obtido com as condições de 1h e 6 mL/g; *C*: extrato obtido com as condições de 3h e 12 mL/g.

A determinação da eficácia de um antioxidante adicionado corresponde frequentemente à medida do alargamento do período de indução resultante da sua adição (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). E esse alargamento pode ser visto claramente na Figura 20, com os resultados do presente trabalho, em que o tempo de indução passou de 6,87 h na oleína de palma *in natura* para 10,50 h no extrato obtido nas condições de 3h e 12 mL/g.

6 CONCLUSÃO

Os produtos liofilizado e 60RW foram os que apresentaram os maiores valores do parâmetro a^* e índice Chroma (C) e os menos valores de ângulo de Hue ($^{\circ}$ H). Isso demonstra que esses produtos possuem uma coloração vermelha mais intensa, possivelmente devido ao maior teor de astaxantina (que possui coloração vermelho-alaranjada).

Dentre os produtos desidratados por RW, o 60RW foi o que apresentou o maior teor de astaxantina, possivelmente devido à degradação deste carotenoide com o aumento da temperatura de secagem, já que o mesmo é termosensível.

Quando a oleína de palma foi utilizada em conjunto com o óleo de soja e óleo de castanha-do-pará, não houve um incremento do rendimento da extração de astaxantina em relação à extração na qual foi utilizada apenas a oleína de palma.

As amostras com menor granulometria (60/80 mesh) foram as que apresentaram os maiores rendimentos de extração de astaxantina. Nas condições de extração ultrassônica utilizadas no presente trabalho, quanto maiores a razão solvente/amostra e o tempo, maiores foram os rendimentos. E tais rendimentos foram maiores do que os resultados obtidos pela extração por maceração dinâmica, mostrando que o ultrassom é uma técnica mais eficiente.

Os rendimentos da extração ultrassônica utilizando a amostra 60RW foram similares aos resultados obtidos utilizando a amostra liofilizada, e foram maiores do que os resultados utilizando a amostra seca em estufa, mostrando que a secagem por RW a 60° C é um processo que preserva a qualidade do produto, assim como a liofilização. Isso é de grande relevância, pois a secagem por Refractance Window é um processo simples, de baixo custo e com tempos bem menores do que a liofilização e a secagem em estufa.

Todos os extratos apresentaram valores de estabilidade oxidativa maiores do que a oleína de palma *in natura*, mostrando que a astaxantina extraída possui capacidade antioxidante. Os valores de rendimentos de extração e de estabilidade oxidativa obtidos podem ser considerados muito bons, devido principalmente às circunstâncias do presente trabalho, pois se trata de um aproveitamento de um resíduo que seria descartado, através de técnicas de secagem e extração simples, baratas e rápidas, utilizando ainda um solvente barato e não poluente (oleína de palma).

Os extratos obtidos podem ser utilizados em indústrias de ração animal (astaxantina atuando como uma fonte de pigmentação na aquicultura) e nas indústrias alimentícias no geral, atuando como aditivos, fornecendo energia, elevada estabilidade oxidativa e proporcionando os diversos benefícios à saúde provenientes da astaxantina.

REFERÊNCIAS

- ABBCC - Associação Brasileira de Criadores de Camarão. **Revista da Associação Brasileira de Criadores de Camarão**, 2013.
- ABBCC - Associação Brasileira de Criadores de Camarão. **Revista da Associação Brasileira de Criadores de Camarão**, 2014.
- ABONYI, B. I.; FENG, H.; TANG, J.; EDWARDS, C. G.; CHEW, B. P.; MATTINSON, D. S.; FELLMAN, J. K. Quality Retention in Strawberry and Carrot Purees Dried with Refractance Window System. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 2, p. 1052-1056, 2001.
- ADAMS, M. M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.
- ALISSANDRAKIS, E.; DAFERERA, D.; TARANTILIS, P.A.; POLISSIOU, M.; HARIZANIS, P.C. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. **Food Chemistry**, v. 82, p. 575-582, 2003.
- AMBROSIO, C. L. B.; CAMPOS F.A.C.; FARO, Z.P. Carotenoids as an alternative against hypovitaminosis A. **Revista de Nutrição**, v.19, n.2, p. 233-243, 2006.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. Washington, 1997.
- AOCS. American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 4^a.ed. Champaign, 1993.
- ARRUDA, C. R. **Análise das etapas do processamento de batatas chips**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Católica de Goiás. Goiânia, 2004.
- ASSUNÇÃO, A. B.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do resíduo seco de camarão-rosa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 786-793, 2007.
- AZEVEDO, M. S. P. **Processamento e avaliação nutricional da farinha de resíduo de camarão para frangos de corte**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2014.
- BABU, C. M.; CHAKRABARTI, R. SAMBASIVARAO, K. R. S. Enzymatic isolation of carotenoid-protein complex from shrimp head waste and its use as a source of carotenoids. **LWT**, v. 41, p. 227-235, 2008.
- BELINATO, G. **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.
- BESSA-JUNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. L. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Actapesca**, v. 1, n.1, p. 13-28, 2013.
- BIRD, B.; STEWART, W.; LIGHTFOOT E. **Transport Phenomena**, 2ed. John Wiley & Sons Inc, 2006.

- CAHÚ, T. B.; SANTOS, S. D.; MENDES, A.; CÓRDULA, C. R.; CHAVANTE, S. F.; CARVALHO, L. B.; NADER, H.B.; BEZERRA, R. S. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 4, p. 570-577, 2012.
- CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 135–148, 2012.
- CÁRCEL, J. A.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; MULET, A.; RODRÍGUEZ, L.; RIERA, E. Ultrasonically assisted antioxidant extraction from grape stalks and olive leaves. **Physics Procedia**, v. 3, n. 1, p. 147-152, 2010.
- CARDOSO, S. L. Fotofísica de carotenóides e o papel antioxidante de b-caroteno. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 535-540, 1997.
- CASTOLDI, M. **Estudo do processo de secagem de polpa de tomate por Refractance Window**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.
- CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. Analytical applications of ultrasound. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v. 26, 413 p. 2007.
- CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F.; PERALBO-MOLINA, A. The role of ultrasound in analytical derivatizations. **Journal of Chromatography B**, v. 879, p.1189–1195, 2011.
- CAVALHEIRO, C. V. **Extração de compostos fenólicos assistida por ultrassom e determinação de ácidos graxos e minerais em folhas de *Olea europaea* L.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2013.
- CHARPE, T. W.; RATHOD, V. K. Extraction of glycyrrhizic acid from licorice root using ultrasound: Process intensification studies. **Chemical Engineering and Processing**, v. 54, p. 37-41, 2012.
- CHEMAT, F.; HUMA, Z.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18 p. 813–835, 2011.
- CHEN, H. M.; MEYERS, S. Ensilage treatment of crawfish waste for improvement of astaxanthin pigment extraction. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 1516 –1520, 1982.
- CHEN, H. M.; MEYERS, S. P. A rapid quantitative determination of astaxanthin pigment concentrate in oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 6, p. 1045-1047, 1984.
- CHOCIAI, M. B.; MACHADO, I. M. P.; FONTANA, J. D.; CHOCIAI, J. G.; BUSATO, S. B.; BONFIM, T. M. B. Cultivo da levedura *Phaffia rhodozyma* (*Xanthophyllomyces dendrorhous*) em processo descontínuo alimentado para produção de astaxantina. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, n. 4, p. 457-462, 2002.
- CORREA, N. C. F.; MACEDO, C. S.; MORAES, J. F. C.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F. Characteristics of the extract of *Litopenaeus vannamei* shrimp obtained from the

cephalothorax using pressurized CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 176–180, 2012.

CORRÊA, N. G. **Efeito da velocidade de Congelamento sobre a Liofilização, Reidratação e Atributos de Qualidade de Fatias de Maçã**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, 2013.

COSTA, R. D. S. **Obtenção de um produto alimentício à base de pupunha e tucupi por Refractance Window**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.

DAVIES, B. H. Carotenoids. In: GOODWIN, T. W. **Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments**. London: Academic Press. v. 2, p. 39-165, 1976.

DIAS, L. G. **Estudo do Processo de Secagem em Estufa e por Microondas de Compósitos Cerâmicos de Argila e Resíduos de Esteatito**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) – Universidade Federal de São João Del Rei. São João Del Rei, 2013.

DI MASCIO, P.; MURPHY, M. E.; SIES, H. Antioxidant defense systems: the role of carotenoids, tocopherols, and thiols. **The American journal of clinical nutrition**, v. 53, n. 1, p. 194S-200S, 1991.

EMBRAPA. 2015. **Soja**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>. Acesso em: 5 de dezembro de 2015.

ESCLAPEZ, M. D.; PÉREZ, J.V.G.; MULET, A.; CÁRCEL, J.A. Ultrasound-assisted extraction of natural products. **Food Engineering Reviews**, v. 3, p.108–120, 2011.

EVРАНУZ, E. O. Drying vegetables: new technology, equipment and examples. In: **Handbook of Vegetables and Vegetable Processing**. Ed. Sinha, N. K. Blackwell Publishing Ltd, 299-315, 2011.

FELLOWS, P. J. **Food processing technology: Principles and Practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltda. Third Edition. 912 p., 2009.

FERNANDES, T. M.; SILVA, J. A.; SILVA, A. H. M.; CAVALHEIRO, J. M. O.; CONCEIÇÃO, M. L. Flour production from shrimp by-products and sensory evaluation of flour-based products. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 8, p. 962-967, 2013.

FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, 2012.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8-9, p. 09-812, 2001.

GONÇALVES, A. A.; NOGUEIRA, W. M.; LOURENÇO, L. F. H. Aproveitamento do descarte do processamento da piramutaba (*Brachyplatystoma vaillantii*) e do camarão-rosa (*Farfantepenaeus subtilis*) na produção de salsicha sabor camarão. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 35, n. 4, p. 623-635, 2009.

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; COMAS-SERRA, F.; FEMENIA, A.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic

compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): experimental kinetics and modeling. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 506-514, 2015.

GUERIN, M.; HUNTLEY, M. E.; OLAIZOLA, M. *Haematococcus* astaxanthin: applications for human health and nutrition. **TRENDS in Biotechnology**, v.21, n. 5, p. 210-216, 2003.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V. Usando as Cores da Natureza para Atender aos Desejos do Consumidor: Substâncias Naturais como Corantes na Indústria Alimentícia. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 394-420, 2013.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. **Journal of Food Engineering**, v. 32, p. 133-154, 1997.

HANDAYANI, A. D.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4414-4419, 2008.

HIGUERA-CIAPARA, I.; FELIX-VALENZUELA, L.; GOYCOOLEA, F. M. Astaxanthin: A Review of its Chemistry and Applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p. 185–196, 2006.

HONORATO, G. C. **Concepção de um secador rotatório para secagem do cefalotórax do camarão**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

HUSSEIN, G.; NAKAMURA, N.; ZHAO, Q.; IGUCHI, T.; GOTO, M.; SANKAWA, V.; WATANABE, H. Antihypertensive and neuroprotective effects of astaxanthin in experimental animals. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 28, p. 47-52, 2005.

HUSSEIN, G.; SANKAWA, U.; GOTO, H.; MATSUMOTO, K.; WATANABE, H. Astaxanthin, a Carotenoid with Potential in Human Health and Nutrition. **Journal of Natural Products**, v. 69, n. 3, p. 443-449, 2006.

IWAI, M. **O Camarão no Centro-Sul do Brasil**. SUDELPA e FPIOUSP. 71p, 1973.

JADHAV, S. J.; NIMBALKAR, S. S.; KULKARNI, A. D.; MADHAVI, D. L.; RAJALAKSHMI, D.; NARASIMHAN, S.; In Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives; MADHAVI D. L., DESHPANDE S. S., SALUNKHE D. K., Ed.; Marcel Dekker Inc.; New York 1996; p. 5.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. 2015. **Dendê**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5e00sawqe3valo63n.html>. Acesso em: 15 de maio de 2015.

JEON, Y-C; CHO, C-W; YUN, Y-S. Combined effects of light intensity and acetate concentration on the growth of unicellular microalga *Haematococcus pluvialis*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 3, p. 490-495, 2006.

JOHN, L. 2012. **Economia Verde**. Disponível em: <http://viajeaqui.abril.com.br/materias/economia-verde#5>. Acesso em: 15 de maio de 2015.

JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. **Food Chemistry**, v.92, n. 2, p. 193-202, 2005.

KAKUDA, Y.; KASSAM L.S. Supercritical Fluid Technology for Extraction of Bioactive Components. In: **Functional Food Ingredients and Nutraceuticals Processing Technologies**. Ed. SHI JOHN, CRC Press, 2006.

KINSELLA, J. E. Fish and Seafoods: Nutritional implications and quality issues. **Food Technology**, p. 146 -149, 1988.

KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying of solids: Selection of some continuous operation dryer types. **Computers & chemical engineering**, v. 20, p. S177-S182, 1996.

KOROSHI, E. T. **Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco de laranja**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

KOTOVICZ, V.; WYPYCH, F.; ZANOELO, E. F. Pulsed hydrostatic pressure and ultrasound assisted extraction of soluble matter from mate leaves (*Ilex paraguariensis*): Experiments and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 1-9, 2014.

LAROZE, L. E.; DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; ZÚÑIGA, M. E.; DOMÍNGUEZ, H. Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents. **European Food Research and Technology**, v. 231, n. 5, p. 669-677, 2010.

LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos vegetais obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

LI, Y.; TIXIER, A. S. F.; TOMAO, V.; CRAVOTTO, G.; CHEMAT, F. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 12-18, 2013.

LIMA, C. M. **Mapeamento Tecnológico em astaxantina**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

LORENZ, R.T.; CYSEWSKI, G.R. Commercial potential for Haematococcus microalgae as a natural source of astaxanthin. **Trends in Biotechnology**, v. 18, p. 160-167, 2000.

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound: a powerful tool for leaching?. **Trends in analytical chemistry**, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2003.

MA, Y.; YE, X.; FANG, Z.; CHEN, J.; XU, G.; LIU, D. Phenolic compounds and antioxidant activity of extracts from ultrasonic treatment of Sastsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc) peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5682- 5690, 2008.

MAGOON, R.E. **Method and apparatus for drying fruit pulp and the like**. US Patent: 4,631,837, 1986.

MARKOM, M.; HASAN, M.; DAUD, W. R. W.; SINGH, H.; JAHIM, J. M. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 487-496, 2007.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, n. 5, p. 451-457, 2007.

MELECCHI, M. I. S. **Caracterização química de extratos de *Hibiscus tiliaceus* L: estudo comparativo de métodos de extração**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

MEZZOMO, N.; MAESTRI, B.; SANTOS, R. L.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1383–1391, 2011.

MEZZOMO, N. **Extração e encapsulamento de compostos com importância tecnológica e biológica proveniente do resíduo de processamento de camarão**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Supercritical fluid extraction of carotenoid fraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 74, p. 22-33, 2013.

MEZZOMO, N.; TENFEN, L.; FARIAS, M. S.; FRIEDRICH, M. T.; PEDROSA, R. C.; FERREIRA, S. R. S. Evidence of anti-obesity and mixed hypolipidemic effects of extracts from pink shrimp (*Penaeus brasiliensis* and *Penaeus paulensis*) processing residue. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 252-261, 2015.

MIKI, W. Biological functions and activities of animal carotenoids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p. 141, 1991.

MITROWSKA, K.; VINCENT, U.; HOLST, C. V. Separation and quantification of 15 carotenoids by reversed phase high performance liquid chromatography coupled to diode array detection with isosbestic wavelength approach. **Journal of Chromatography A**, 1233, p. 44–53, 2012.

MONTEIRO, K. F. G. **Análise de indicadores de sustentabilidade socioambiental em diferentes sistemas produtivos com palma de óleo no Estado do Pará**. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias/Agroecossistemas da Amazônia) – Universidade Federal Rural da Amazônia/Embrapa Amazônia Oriental. Belém, 2013.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker Inc., Cap. 9, 295-326, 1987.

NAGUIB, Y. M. Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, n. 4, p. 1150-1154, 2000.

NIELSEN, B. R.; MORTENSEN, A.; JØRGENSEN, K.; SKIBSTED, L. H. Singlet versus triplet reactivity in photodegradation of C40 carotenoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 2106-2113, 1996.

NINDO, C. I.; SUN, T.; WANG, S. W.; TANG, J.; POWERS, J. R. Evaluation of drying technologies for retention of physical quality and antioxidants in asparagus (*Asparagus officinalis*, L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, n. 5, p. 507–516, 2003.

NINDO, C. I.; POWERS, J. R.; TANG, J. Influence of Refractance Window evaporation on quality of juices from small fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 1000–1007, 2007.

NINDO, C. I.; TANG, J. Refractance Window Dehydration Technology: A Novel Contact Drying Method. **Drying Technology**, v. 25, p. 37–48, 2007.

NUNES, E. C. B. **Propriedades ópticas e térmicas da oleína de palma**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

NUTRIMAR, 2012. **Conhecendo um pouco mais sobre o Camarão**. Disponível em: <http://www.nutrimar-ba.com.br/2012/03/conhecendo-um-pouco-mais-sobre-o.html>. Acesso em 13 maio de 2015.

OCHOA-MARTÍNEZ, C. I.; QUINTERO, P. T.; AYALA, A. A.; ORTIZ, M. J. Drying characteristics of mango slices using the *Refractance Window*TM technique. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 69–75, 2012.

OCORÓ-ZAMORA, M. U.; AYALA-APONTE, A. A. Influence of thickness on the drying of papaya puree (*Carica papaya* L.) through Refractance Window technology. **Dyna**, v. 80, n. 182, p. 147-154, 2013.

OROSA, M.; FRANQUEIRA, D.; CID, A.; ABALDE, J. Analysis and enhancement of astaxanthin accumulation in *Haematococcus pluvialis*. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 373–378, 2005.

ORREGO-ALZATE, C. E. **Congelación y Liofilización de Alimentos**. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 172 p., 2008.

PARJIKOLAEI, B. R.; EL-HOURI, R. B.; FRETTE, X. C.; CHRISTENSEN, K. V. Influence of green solvent extraction on carotenoid yield from shrimp (*Pandalus borealis*) processing waste. **Journal of Food Engineering**, 155, 22-28, 2015.

PASTORINI, L. H.; BACARIN, M. A.; ABREU, C. M. Secagem de material vegetal em forno de microondas para determinação de matéria seca e análises químicas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 26, n. 6, p. 1252-1258, 2002.

PAVAN, M. A.; SCHMIDT, S. J.; FENG, H. Water sorption behavior and thermal analysis of freeze-dried, Refractance Window-dried and hot-air dried açai (*Euterpe oleracea* Martius) juice. **LWT - Food Science and Technology**, v. 48, p. 75-81, 2012.

PERDIGÃO, N. B.; VASCONCELOS, F. C.; CINTRA, I. H. A.; OGAWA, M. Extração de carotenóides de carapaças de crustáceos em óleo. **Boletim Técnico Científico da CEPENE**, v. 3, n. 1, p. 234-246, 1995.

PINGRET, D.; TIXIER, A. S. F.; BOURVELLEC, C.; RENARD, C. M. G. C.; CHEMAT, F. Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. **Journal of Food Engineering**, v 111, p. 73-81, 2012.

PINTO, A. S. **Otimização de processos de obtenção de quitina e quitosana do exoesqueleto do camarão amazônico (*Macrobrachium amazonicum*, HELLER, 1863)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

PU, J.; BECHTEL, P. J.; SATHIVEL, S. Extraction of shrimp astaxanthin with flaxseed oil: effects on lipid oxidation and astaxanthin degradation rates. **Biosystems engineering**, v. 107, n. 4, p. 364-371, 2010.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 38, p.146-166, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. Instituto Mauá de Tecnologia. Editora Edgard Blücher Ltda, 1ª edição, São Paulo, p.155-157, 2004.

RIBEIRO, H. S.; RICO, L. G.; BADOLATO, G. G.; SCHUBERT, H. Production of O/W emulsions containing astaxanthin by repeated premix membrane emulsification. **Journal of food science**, v. 70, n. 2, p. E117-E123, 2005.

RIBEIRO-COSTA, C. S.; ROCHA, R. M. **Invertebrados: Manual de aulas práticas**. 2ª Ed. São Paulo: Holas Editora, 2006.

RODRIGUES, A. M. C.; DARNET, S. H.; SILVA, L. H. M. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2000-2004, 2010.

RODRIGUES, S.; PINTO, G. A. S. Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 869-872, 2007.

RODRIGUES, S.; PINTO, G. A. S.; FERNANDES, F. A. N. Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 1, p. 95-100, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed, and stored foods**. Arlington, U.S. Agency for International Development, 88p, 1997.

ROSA, P. T. V.; PARAJO, J. C.; DOMINGUEZ, H.; MOURE, A.; DIAZ-REINOSO, B.; SMITH, R. L.; MASAOKI, TOYOMIZU, JR.; FLORUSSE, L. J.; PETERS, C. J.; GOTO, M.; LUCAS, S.; MEIRELES, M. A. M. Supercritical and Pressurized Fluid Extraction Applied to the Food Industry. In: **Extracting Bioactive Compounds for Food products, Theory and Applications**. Editor M.A.A Meireles. CRC Press, 2008.

SACHINDRA, N.M.; MAHENDRAKAR, N. S. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1195-1200, 2005.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; ABBAS, K. A.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction—a review. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 240-253, 2009.

SAHIN, S.; SUMNU, G.; TUNABOYU, F. Usage of solar-assisted spouted bed drier in drying of pea. **Foods and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 3, p. 271-278, 2013.

SALISOVÁ, M.; TOMA, S.; MASON, T. J. Comparison of conventional and ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from *Salvia officinalis*. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 131-134, 1997.

SALVADOR, A. A. **Atividade antioxidante e perfil de ácidos graxos de extratos da torta de noz pecã (*Carya illinoensis*) obtidos por extração supercrítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

SAMARAM, S.; MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; GHAZALI, H. M. Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seed oil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v 52, p. 702-708, 2014.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A. P. **Extração supercrítica de astaxantina e lipídeos ricos em ácidos graxos ω -3 a partir de resíduos de camarão-rosa (*Farfantepenaeus paulensis*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A. P.; MEIRELES, M. A. A.; LOPES, B. L. F.; CABRAL, F. A. Proximate composition and extraction of carotenoids and lipids from Brazilian redspotted shrimp waste (*Farfantepenaeus paulensis*). **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. 1, p. 87–93, 2011a.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A. P.; MARTINEZ-CORREA, H. A.; PAVIANI, L. C.; CABRAL, F. A. Supercritical CO₂ extraction of lipids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste (*Farfantepenaeus paulensis*). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 2, p. 164-173, 2011b.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A. P.; MEIRELES, M. A. A.; FERREIRA, A. L.; SAITO, E.; CABRAL, F. A. Extraction of ω -3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO₂+ ethanol mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 71-77, 2012.

SANTOS, P. H. C. **Obtenção de um produto desidratado à base de tucupi, jambu e banana verde através do processo de *Refractance Window***. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2014.

SANTOS, P.; AGUIAR, A. C.; BARBERO, G. F.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 78-88, 2015.

SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. **Advents Food Research**, v.7, p. 83-127, 1957.

SEABRA, L. M. A. J.; CHAVES, K. S. F. S.; DAMASCENO, C. R. D. S.; GOMES, C. C.; PEDROSA, L. F. C. Carotenoides totais em resíduos do camarão *Litopenaeus vannamei*. **Revista Ceres**, v. 61, n. 1, p. 130-133, 2014.

SEBRAE. **Tecnologia de criação do camarão da Malásia (*Macrobrachium rosenbergii*): manual de carcinicultura de água doce**. Vitória, ES, 2005.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Penholics in Food and Nutraceuticals**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

SHANLEY, P.; MEDINA, G.; CORDEIRO, S.; IMBIRIBA, M. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**, CIFOR, IMAZON, Editora Supercores, Belém, p. 300, 2005.

SHIRSATH, S. R.; SONAWANE, S. H.; GOGATE, P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations - A review of current status. **Chemical Engineering and Processing**, v. 53, p.10–23, 2012.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, A. K. N. **Efeitos da secagem em leite de jorro sobre a qualidade do mix banana verde e açaí em pó enriquecido com proteína do soro do queijo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2014.

SKERGET, M.; KOTNIK, P.; HADOLIN, M.; HRAS, A. R.; SIMONIC, M.; KNEZ, Z. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. **Food chemistry**, 89, p. 191-198, 2005.

SNOWMAN, J. W. **Freeze Dryers**. In: BAKER, C. G. J.. *Industrial Drying of Foods*, pp 134-145, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1997.

SOARES, E. 2013. Zoologia de invertebrados. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/emanuelbio/diagnose-de-filos-invertebrados>. Acesso em 15 maio de 2015.

SOWMYA, R.; SACHINDRA, N. M. Carotenoids in aquatic resources: occurrence, recovery, application and biofunctions. In: Yamaguchi, M. (Ed.), **Carotenoids: Properties, Effects and Diseases**. Nova Publishers, USA, p.75–118, 2011.

SOWMYA, R.; SACHINDRA, N. M. Evaluation of antioxidant activity of carotenoid extract from shrimp processing byproducts by in vitro assays and in membrane model system. **Food Chemistry**, v. 134, p. 308-314, 2012.

TEE, E. S. Carotenoids and Retinoids in Human Nutrition. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.31, p.103-163, 1992.

TIAN, Y.; XU, Z.; ZHENG, B.; LO, Y. M. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 202-208, 2013.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411-418, 2008.

TSIAKA, T.; ZOUMPOULAKIS, P.; SINANOGLU, V. J.; MAKRIS, C.; HEROPOULOS, G. A.; CALOKERINOS, A. C. Response surface methodology toward the optimization of high-energy carotenoid extraction from *Aristeus antennatus* shrimp. **Analytica chimica acta**, v. 877, p. 100-110, 2015.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Fatty Acids, v A10, 1992.

VEILLET, S.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatization of olive oil with basil. **Food Chemistry**, v. 123, p. 905–911, 2010.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 303-313, 2001.

ZOTARELLI, M. F.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B.. Effect of process variables on the drying rate of mango pulp by Refractance Window. **Food Research International**, v. 69, p. 410-417, 2015.

WANG, X.; WU, Y.; CHEN, G.; YUE, W.; LIANG, Q.; WU, Q. Optimisation of ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from *Sparganii rhizoma* with response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 846–854, 2013.

YOLMEH, M.; NAJAFI, M. B. H.; FARHOOSH, R. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of natural pigment from annatto seeds by response surface methodology (RSM). **Food Chemistry**, v. 155, p. 319-324, 2014.