

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

**CHRISTINE DA SILVA MACEDO**

**EXTRATO DE CAMARÃO (*Litopenaeus vannamei*)  
OBTIDO A PARTIR DO CEFALOTORAX COM CO<sub>2</sub>  
PRESSURIZADO**

BELÉM  
2008



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

CHRISTINE DA SILVA MACÊDO

**EXTRATO DE CAMARÃO (*Litopenaeus vannamei*)  
OBTIDO A PARTIR DO CEFALOTORAX COM CO<sub>2</sub>  
PRESSURIZADO**

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

ORIENTAÇÃO

Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa

**BELÉM**

**2008**



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

**CHRISTINE DA SILVA MACÊDO**

**EXTRATO DE CAMARÃO (*Litopenaeus vannamei*) OBTIDO A  
PARTIR DO CEFALOTORAX COM CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa**  
(FEA/ITEC/UFPA – Orientadora)

---

**Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado**  
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro)

---

**Profa. Dra. Lucia de Fátima Henriques Lourenço**  
(FEA/ITEC/UFPA - Membro)

---

**Prof. Dr. Luiz Ferreira de França**  
(FEA/ITEC/UFPA - Suplente)

***Dedico este trabalho para minha mãe Celeste, meus filhos Gustavo e Arthur, e para meu marido André por todo amor, carinho, apoio, incentivo e compreensão sempre.***

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS.

A minha família: Celeste, Jorge Augusto, Andrezza, Jorge Andrey, Jamillie, André Luiz, Gustavo e Arthur pelo incentivo e apoio sempre.

A Universidade Federal do Pará, como instituição pública de ensino que me permitiu esta formação.

A minha orientadora Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa, pelo acompanhamento durante as pesquisas experimentais e pela assistência na elaboração deste trabalho.

Aos professores, Dra. Suezilde Amaral, Dr. Luiz França, Dr. Éder Furtado, Dra. Lúcia Lourenço e ao Dr. Antonio Rodrigues pelas contribuições e ensinamentos recebidos.

A bibliotecária Ivone Costa pelos inúmeros ensinamentos.

A Dra. Graça Zoghbi, Dra. Heloísa e ao MSc Márcio Melo pela realização das análises cromatográficas.

Aos pesquisadores Marcus Vasconcelos e Marcos Enê pela realização das análises dos carotenóides.

Aos verdadeiros amigos: Patrícia Ledoux, Daniela Cavalcante, Giane Galvão, Denny Carlos, Orquídea Vasconcelos, Edson Trindade, Dallyane Silva, Thiago Tavares, Priscilla Andrade, Paula Moreira, Luiza Martins.

Aos estagiários dos laboratórios que contribuíram para a realização deste trabalho: Camila Lima, Diego Ayres, Anderson Pereira, Fábio Henrique, Katiuscia Ferreira, Dinete Farias e Francelly Souza.

A UEPA e a professora Verônica Nagata pelo apoio incondicional.

Mais uma vez, gostaria de agradecer a DEUS, pois, diante de tantas dificuldades encontradas para a realização deste trabalho, ELE sempre me deu FORÇA para continuar nesta CAMINHADA.

***MUITO OBRIGADA A TODOS!***

***“A persistência é o caminho do êxito”.***

**(Charles Chaplin)**

## RESUMO

O camarão é um crustáceo pertencente ao grupo dos Artrópodes e ocupa lugar de destaque no contexto da economia pesqueira mundial. Com o início da carcinicultura (criação de camarão em viveiros) houve um aumento significativo na produção, e em 2007, a carcinicultura teve uma produção de 65.000 toneladas. Com isso gera-se nas unidades de processamento, uma grande quantidade de subprodutos ou resíduos. Muitos estudos foram realizados quanto ao aproveitamento desses resíduos, sob diversas formas como: farinha de camarão, elaboração de produtos aromatizados, estudo da quitina e quitosana e extração de pigmentos carotenóides. O objetivo deste trabalho foi estudar as características do extrato do cefalotórax do camarão marinho (*Litopenaeus vannamei*) obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico nas temperaturas de 40 °C e 50 °C e pressões que variaram de 150 a 300 bar, com e sem co-solvente (20% de etanol). Os resultados mostraram que a farinha de cefalotórax a 60 mesh é um produto com teor de proteína de 55%, lipídeo, 6%, e rico em carotenóides (45 ppm de astaxantina e 37 ppm de beta-caroteno). O uso da tecnologia usando CO<sub>2</sub> supercrítico, com etanol como co-solvente, proporcionou a obtenção de extrato concentrado em termo de astaxantina (900 pp,m) e beta-caroteno (700 ppm).

Palavras-chave: camarão, cefalotórax; extração supercrítica, carcinicultura

## ABSTRACT

The shrimp is a crustacean pertaining to the Arthropod's group and occupies place of prominence in the fishing economy. With the beginning of the shrimp farming (creation of shrimp in fisheries) there was a significant increase in the production. In 2007 it had a production of 65,000 tons. This has generated a great amount of by-products or residues in the processing units. Several studies had been carried about the exploitation of these residues through various forms: shrimp flour, elaboration of aromatic products, study of the chitin and chitosan, and carotenoids pigment extraction. This work was developed with the objective to study aromatic compounds, fatty acids and carotenoids presents in carapace of marine shrimp (*Litopenaeus vannamei*). A kinetic of drying was developed in the shrimp carapace with temperatures about 50, 60 and 70 °C. It results shrimp flour that after triturating was made in a grain sized analysis and instrumental color. The acquisition of the extract from this flour was done through the supercritical CO<sub>2</sub> equipment in the following conditions: with and without use of a co-solvent (20% of ethanol), temperatures about 50 and 40°C and pressures of 150, 200, 250 and 300 bar. The *in nature* shrimp carapace was extracted in accordance with methodology of literature and after treatments had been quantified and identified for spectrophotometry. The chemical physical analysis of the shrimp flour revealed a high protein index. Methyl linoleate was the aromatic compound found in greater quantity and fatty acids showed the greatest amount of oleic (C18: 1), palmitic (C16: 0) and linoleic (C18: 2) respectively. Astaxanthin was the carotenoid found in bigger amount for all the treatments.

Keywords: shrimp, carapace; supercritical extraction, shrimp farming.



**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1</b>	Anatomia do camarão	19
<b>Figura 2</b>	Estrutura molecular da quitina (a) e quitosana (b)	25
<b>Figura 3</b>	Estrutura molecular dos principais carotenóides	26
<b>Figura 4</b>	Bromofenóis relacionados ao aroma de crustáceos marinhos	27
<b>Figura 5</b>	Diagrama de fases de uma substância pura	29
<b>Figura 6</b>	Unidade 1 de extração supercrítica	43
<b>Figura 7</b>	Esquema da parte da Unidade 1 de Extração Supercrítica utilizada nos experimentos	43
<b>Figura 8</b>	Cinética da secagem do cefalotórax do camarão às temperaturas 50, 60 e 70 °C	52
<b>Figura 9</b>	Farinhas de cefalotórax nas granulometrias de 20 <i>mesh</i> (A), 38 <i>mesh</i> (B), 60 <i>mesh</i> (C) e fundo (D)	54
<b>Figura 10</b>	Comportamento do rendimento com relação à variação da temperatura	61
<b>Figura 11</b>	Perfil dos ácidos graxos do extrato obtido a 40 °C com etanol (a), 50°C com etanol (b), 40 °C sem etanol (c) e 50 °C sem etanol (d)	65
<b>Figura 12</b>	Principais compostos aromáticos identificados no extrato obtido a 40 °C com etanol (a), 50 °C com etanol (b), 40 °C sem etanol (c) e 50 °C sem etanol (d).	70
<b>Figura 13</b>	Concentrações de astaxantina (a) e beta-caroteno (b) na farinha de cefalotórax usando tecnologia supercrítica	75

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b>	Dados críticos para solventes utilizados em extração supercrítica	30
<b>Tabela 2</b>	Condições operacionais na extração supercrítica	45
<b>Tabela 3</b>	Caracterização física do camarão inteiro	51
<b>Tabela 4</b>	Granulometria da farinha de cefalotórax	53
<b>Tabela 5</b>	Cor instrumental do cefalotórax e da farinha de cefalotórax	54
<b>Tabela 6</b>	Parâmetros de acordo com Brasil (1997) para farinha de pescado	56
<b>Tabela 7</b>	Caracterização física e físico-química do cefalotórax e da farinha de cefalotórax 60 <i>mesh</i>	57
<b>Tabela 8</b>	Análise de minerais na farinha de cefalotórax 60 <i>mesh</i>	59
<b>Tabela 9</b>	Rendimento dos extratos de camarão usando extração supercrítica	60
<b>Tabela 10</b>	Frações do extrato de camarão variando-se a pressão	62
<b>Tabela 11</b>	Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos presentes no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol	64
<b>Tabela 12</b>	Quantidade total dos ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 40 °C com etanol	68
<b>Tabela 13</b>	Quantidade total dos ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 50 °C com etanol	68
<b>Tabela 14</b>	Quantidade total de dos ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 40 °C sem etanol	69
<b>Tabela 15</b>	Quantidade total dos ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 50 °C sem etanol	69
<b>Tabela 16</b>	Resultado da análise os compostos aromáticos	73

identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol

<b>Tabela 17</b>	Carotenóides totais na farinha de cefalotórax e no cefalotórax	74
<b>Tabela 18</b>	Análise estatística das concentrações de carotenóides no cefalotórax	77
<b>Tabela 19</b>	Concentração de carotenóides totais presente nos extratos obtidos por extração supercrítica	79

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b>	18
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b>	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
2.1	CAMARÃO	19
<b>2.1.1</b>	<b>Anatomia e morfologia do camarão</b>	19
<b>2.1.2</b>	<b>Produção de camarão mundial</b>	19
2.2	RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE CAMARÃO	20
<b>2.2.1</b>	<b>Componentes do resíduo de camarão</b>	23
2.2.1.1	Proteínas	23
2.2.1.2	Lipídeos	23
2.2.1.3	Quitina	24
2.2.1.4	Carotenóides	26
2.2.1.5	Componentes aromáticos do camarão marinho	27
2.3	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	28
<b>2.3.1</b>	<b>Extração Supercrítica</b>	30
2.4	CROMATOGRAFIA	31
<b>2.4.1</b>	<b>Cromatografia gasosa (CG)</b>	32
2.5	ESPECTROFOTOMETRIA	34
2.6	COLORIMETRIA	35
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	37
3.1	MATÉRIA-PRIMA	37
3.2	MÉTODOS	37
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização física do camarão inteiro</b>	37
<b>3.2.2</b>	<b>Pré-tratamento do cefalotórax</b>	37
3.2.2.1	Moagem	38
3.2.2.2	Cinética de secagem do cefalotórax do camarão	38
3.2.2.3	Secagem do cefalotórax do camarão	39
3.2.2.4	Classificação granulométrica	39
3.3	COR INSTRUMENTAL	40

3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CEFALOTORAX E DA FARINHA DE CEFALOTORAX	40
<b>3.4.1</b>	<b>Teor de água</b>	40
<b>3.4.2</b>	<b>Lipídeos totais</b>	41
<b>3.4.3</b>	<b>Proteínas</b>	41
<b>3.4.4</b>	<b>Cinzas</b>	41
<b>3.4.5</b>	<b>Cloretos</b>	41
<b>3.4.6</b>	<b>Atividade de água (aw)</b>	42
<b>3.4.7</b>	<b>Minerais</b>	42
3.5	OBTENÇÃO DE EXTRATO DE CAMARÃO USANDO TECNOLOGIA SUPERCRTICA	42
3.6	ANÁLISE DO EXTRATO DE CAMARÃO	45
<b>3.6.1</b>	<b>Determinação e quantificação dos ácidos graxos</b>	45
3.6.1.1	Preparação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos	46
3.6.1.2	Análise da composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa	46
3.6.1.3	Identificação dos ácidos graxos	46
<b>3.6.2</b>	<b>Determinação e quantificação dos componentes aromáticos</b>	47
3.6.2.1	Preparação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos	47
3.6.2.2	Análise dos compostos aromáticos por CG/EM	47
3.6.2.3	Identificação dos compostos aromáticos	47
3.7.	CAROTENÓIDES TOTAIS	48
<b>3.7.1</b>	<b>Extração de carotenóides totais no cefalotórax pelo método de Ogawa et al 2007 com modificações</b>	48
<b>3.7.2</b>	<b>Extração de carotenóides totais por CO<sub>2</sub> supercrítico</b>	49
<b>3.7.3</b>	<b>Análise por espectrofotometria ultravioleta</b>	49
3.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO CAMARÃO INTEIRO	51
4.2	PRÉ-TRATAMENTO DO CEFALOTÓRAX DE CAMARÃO	52
<b>4.2.1</b>	<b>Cinética de secagem do cefalotórax do camarão</b>	52
<b>4.2.2</b>	<b>Classificação granulométrica da farinha de cefalotórax</b>	53

		14
4.3	COR INSTRUMENTAL	54
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DO CEFALOTÓRAX E DA FARINHA DO CEFALOTORAX DE CAMARÃO	56
4.5	EXTRATO DE CAMARÃO USANDO TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA	59
4.5.1	<b>Efeito do etanol como co-solvente</b>	60
4.5.2	<b>Efeito da temperatura</b>	61
4.5.3	<b>Efeito da pressão</b>	62
4.6	DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS CORRESPONDENTES AOS ÉSTERES METÍLICOS	63
4.7	DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES AROMÁTICOS	69
4.8	CAROTENÓIDES TOTAIS	74
4.8.1	<b>Carotenos totais no cefalotórax do camarão (<i>Litopenaeus vannamei</i>)</b>	74
4.8.2	<b>Carotenos totais nos extratos do cefalotórax de camarão (<i>Litopenaeus vannamei</i>)</b>	78
5	<b>CONCLUSÃO</b>	81
	<b>REFERÊNCIAS</b>	82
APÊNDICE A	Tabela dos valores encontrados para cada parte do camarão	92
APÊNDICE B	Resultado para o perfil de ácidos graxos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico nos experimentos 50 °C com etanol, 40 e 50 °C sem etanol	94
APÊNDICE C	Cromatogramas dos ácidos graxos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico no experimento 40 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente	96
APÊNDICE D	Cromatogramas dos ácidos graxos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico no experimento 50 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.	100
APÊNDICE E	Cromatogramas dos ácidos graxos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico no experimento 40 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.	104

APÊNDICE F	Cromatogramas dos ácidos graxos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico no experimento 50 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente	108
APÊNDICE G	Ácidos graxos identificados de acordo com os experimentos	112
APÊNDICE H	Resultado dos compostos aromáticos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico nas condições 50 °C com etanol, 40 e 50 °C sem etanol.	113
APÊNDICE I	Cromatogramas dos compostos aromáticos identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico nas condições 40 e 50°C com etanol e 40 e 50 °C sem etanol respectivamente na pressão 150 bar.	115
APÊNDICE J	Valores encontrados para os compostos aromáticos de acordo com as pressões – 150, 200, 250 e 300 bar	117
APÊNDICE L	Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.	118
APÊNDICE M	Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico na condição 50 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.	120
APÊNDICE N	Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.	122
APÊNDICE O	Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico na condição 50 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente	124
APÊNDICE P	Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido no cefalotórax pelo método de Ogawa et al (2007) com modificações	126
APÊNDICE Q	Base de cálculo para a concentração de carotenos	127

## 1 INTRODUÇÃO

Os camarões marinhos formam um grupo de aproximadamente duas mil e quinhentas espécies catalogadas, sendo que apenas trezentos e quarenta espécies são importantes em nível comercial. Dentre as espécies mais relevantes estão os camarões *Penaeus monodon*, *Fenneropenaeus chinensis* e o *Litopenaeus vannamei*. No Brasil, tem-se predominando o cultivo semi-intensivo e intensivo do camarão branco *Litopenaeus vannamei*, espécie exótica com capacidade de adaptação as mais variadas condições de cultivo, o que contribui para elevá-lo à condição de principal espécie de carcinicultura brasileira (EMBRAPA, 2006).

De acordo com Tavares e Santos (2006), a produção mundial de camarões cultivados é de 1,6 milhões de toneladas por ano. Com cerca de um milhão e duzentas mil toneladas, o Sudeste Asiático aparece como o responsável pela maior parcela da produção. Os dados oficiais da Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC) indicam que no ano de 2007, a produção nacional foi de sessenta e cinco mil toneladas.

Atualmente, existem cerca de mil produtores no país, onde a região Nordeste é a de maior representatividade, responsável por 93,1% do total produzido. No Estado do Pará é uma atividade em estágio inicial, pois o número reduzido de produtores não chega a atingir 1% do total produzido no país (ABCC, 2008).

Em geral, durante o processamento do camarão são removidos: a cabeça (cefalotórax), as cascas (carapaça) e a extremidade da cauda. Esses subprodutos podem corresponder a mais de 50% do peso total do camarão, o que torna importante sua avaliação do ponto de vista econômico e industrial (ISLAMA, KHANB e TANAKA, 2004). Considerando esse percentual, somente para a carcinicultura nacional, foi gerada em 2006, mais de trinta e três mil toneladas de cabeça e cascas.

No Brasil o resíduo gerado no processamento de crustáceos é muitas vezes jogado às margens de rios e praias, acarretando um grande problema de poluição nestes locais e tornando-se um perigo potencial para o meio ambiente. Claramente, as indústrias de processamento produzem uma carga pesada de resíduos que são compostos por uma mistura complexa de substâncias bioativas incluindo, músculos de camarão e peixe, carapaças e escamas, proteínas solúveis, gorduras e óleos.



Estudos têm sido realizados no sentido de caracterizar os resíduos comestíveis gerados no processamento de peixes e camarões visando o seu aproveitamento com geração de renda e segurança alimentar.

Nas últimas décadas, mais de seis mil componentes aromáticos voláteis compostos por aldeídos, cetonas, alcoóis, componentes contendo nitrogênio e enxofre, têm sido isolados de crustáceos e de uma série de outras espécies, para serem empregados como aromatizantes de alimentos.

O resíduo de camarão é uma das importantes fontes de carotenóides naturais podendo ser uma boa alternativa na substituição dos carotenóides sintéticos, pois além da sua disponibilidade, os carotenóides naturais possuem uma maior absorção pelo organismo quando comparado aos sintéticos. Ressalta-se o importante papel nutricional como precursores de vitamina A, e de outras ações, tais como, proteção contra alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares, cataratas, degeneração macular e melhoria do sistema imunológico.

Os processos de separação envolvendo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) supercrítico podem resolver alguns problemas atuais das indústrias de processamento, pois reduzem o impacto ambiental, diminuem resíduos tóxicos produzindo alimentos mais saudáveis. O dióxido de carbono é inerte, não tóxico, de baixo custo, sendo ideal para uso em tecnologias de processamento de alimentos. O produto final obtido por este processo é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos órgãos de saúde e é de excelente qualidade.

O  $\text{CO}_2$  apresenta a vantagem de se trabalhar com baixas temperaturas, característica importante em processos que envolvem materiais termolábeis e por fim, como o dióxido de carbono é um gás nas condições ambientes de pressão e temperatura, sua separação é simples, facilitada pelo aquecimento e redução da pressão às condições ambientais.

Neste contexto, o emprego da extração supercrítica visando à obtenção de produto de alto valor agregado a partir do cefalotórax do camarão que é, até o momento, resíduo da indústria, apresenta-se como uma alternativa relevante de investigação.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de um extrato a partir do cefalotórax de camarão *Litopenaeus vannamei* utilizando a tecnologia de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico

### 1.1.2 Objetivos Específicos

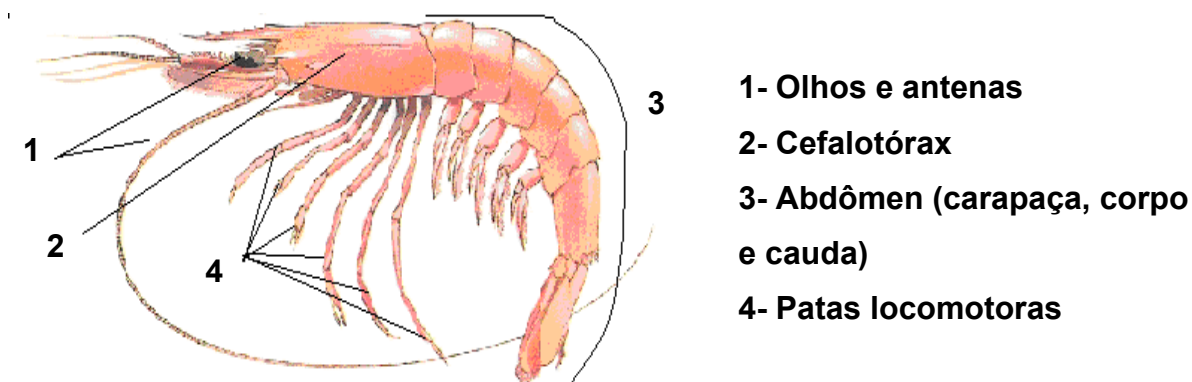
- Avaliação das características física e físico-químicas do camarão *Litopenaeus vannamei* oriundo de carcinicultura, inteiro pré-cozido e salgado;
- Obtenção de farinha de cefalotórax e sua caracterização física e físico-química, além da análise de minerais;
- Avaliação das condições operacionais da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico na obtenção do extrato do cefalotorax;
- Avaliação das características do extrato de camarão (caroteno, componentes aromáticos e perfil de ésteres metílicos).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CAMARÃO

#### 2.1.1 Anatomia e morfologia do camarão

O camarão é um crustáceo pertencente ao grupo dos artrópodes. Tal grupo possui cerca de trinta e oito mil espécies, ocorrendo no ecossistema aquático (dulcícola, marinho e salobro), das quais cerca de oito mil e quinhentos são integrantes da ordem decápode (HOLANDA, 2004; VALENTI, 1998). Possui corpo segmentado, cefalotórax mais abdômen, recoberto por um exoesqueleto composto basicamente de quitina. Apresenta também apêndices (patas, antenas) articulados e têm simetria bilateral: triblásticos, celomados e protostômios (VALENTI, 1998). A Figura 1 apresenta a anatomia do camarão.



**Figura 1** Anatomia do camarão ([www.aceav.pt](http://www.aceav.pt))

#### 2.1.2 Produção de camarão mundial

O camarão ocupa lugar de destaque no contexto da economia pesqueira mundial, não apenas pelo volume de captura (cerca de 20% do mercado), como também da sua ampla distribuição geográfica. A costa marítima mundial possui vinte

e oito espécies de grande interesse econômico para a pesca, destacando-se particularmente oito delas: *Penaeus brasiliensis*, *Penaeus schmitii*, *Penaeus paulensis*, *Penaeus subtilis*, *Penaeus notialis*, *Macrobrachium amazonicum*, *Litopenaeus vannameis* e *Xiphopenaeus kroyeri* (HOLANDA, 2004).

No Brasil a partir da década de setenta houve um aumento significativo na produção de camarão em virtude do início da carcinicultura (criação de camarão em viveiros). Segundo Furuya et al (2006) a espécie inicialmente utilizada foi a *Macrobrachium amazonicum*, porém, segundo Guerrelhas (1997), Wainberg e Câmara (1998) as espécies nativas inicialmente utilizadas na carcinicultura foram *Farfantepenaeus brasiliensis* e *Macrobrachium japonicus*.

Com o surgimento da Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC) em 1984 e a introdução da espécie exótica *Litopenaeus vannamei*, a carcinicultura brasileira retomou o seu crescimento, visto que a espécie teve boa adaptação para esta atividade (WAINBERG e CÂMARA, 1998; ANDREATTA, SEIFFERT e BELTRAME 1998).

A carcinicultura tem favorecido as regiões que a praticam, pois além de se destacar como importante segmento sócio-econômico tem-se observado um sensível avanço financeiro e tecnológico, se apresentado como uma alternativa viável para o incremento do nível da oferta mundial (CASTRO e PAGANI, 2004).

De acordo com a ABCC (2008), no ano de 2007, a carcinicultura teve uma produção de sessenta e cinco mil toneladas. As regiões Norte e Nordeste aparecem como as maiores produtoras de camarões marinhos. Dentre a região Nordeste, os Estados que mais se destacam são: Rio Grande do Norte e Ceará. Na região Norte, o Estado do Pará é o que tem maior destaque.

## 2.2 RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE CAMARÃO

O camarão produzido é geralmente comercializado de forma *in natura* ou semi-processado, podendo ser inteiro congelado ou salgado, descabeçado e/ou descascado. Baseado nisto, gera-se nas unidades de processamento, uma grande quantidade de subprodutos ou resíduos. Esses resíduos, atualmente sem valor comercial, são fonte de poluição ambiental, além de gerar custos adicionais durante seu descarte, reduzindo a margem de lucro do sistema de produção (ROCHA,

NUNES e FIOREZE, 1998; FREITAS et al., 2002; SEIBEL e SOUZA, 2003; OGAWA, et al 2007). Como o descarte aumenta o custo, produtores preferem jogar tais resíduos às margens de rios e praias, acarretando um grande problema de poluição nestes locais (HOSANG, 2001; SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005; CASTRO e PAGANI, 2004; GUILHERME, CAVALHEIRO e SOUZA, 2007).

No ano de 2007 a carcinicultura teve uma produção de sessenta e cinco mil toneladas de acordo com a ABCC (2008). Considerando que os subprodutos representam cerca de 50% do peso total do camarão, tem-se que somente para a carcinicultura nacional, tenha sido gerada mais de trinta mil toneladas de cabeça e cascas somente neste ano (ISLAMA, KHANB e TANAKA, 2004).

Diante deste cenário torna-se necessário o tratamento dessa fonte de potenciais poluidores ao meio ambiente, preferencialmente, com o seu aproveitamento direcionado ao setor alimentício contribuindo para a garantia da segurança alimentar.

Alguns estudos têm sido realizados quanto ao aproveitamento desses resíduos, no entanto, o seu aproveitamento industrial e até mesmo de forma artesanal ainda é incipiente.

Guimarães et al (2008) elaboraram farinha de resíduos de camarão com o objetivo de avaliar o efeito da inclusão desta farinha em dietas para alevinos de tilápia do Nilo. A farinha de cefalotórax foi substituída pela proteína de soja nos níveis de 0, 25, 50 e 100%. Os autores verificaram que a inclusão desta farinha influencia negativamente o desempenho de alevinos de tilápia do Nilo.

Freitas et al (2002) elaboraram farinha de resíduos de camarão (*Xiphopenaeus kroyeri*) e avaliaram a composição físico-químico e protéico-molecular desta farinha, pelo método de eletroforese concluindo que esta farinha possui baixo teor protéico solúvel e baixa diversidade protéica.

Na elaboração de produtos aromatizados, Takeshita (1981) examinou a possibilidade de se obter extratos com aroma de camarão intenso para fins alimentícios, utilizando a liofilização como forma de conservação do aroma. A identificação dos componentes aromáticos foi feita com cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa. Para a avaliação quanto ao odor e sabor, foi utilizado 0,75, 1,5 e 3% do extrato liofilizado em formulação de sopa creme. Após a aplicação do teste sensorial verificou-se que não houve diferença significativa entre as amostras quanto ao odor e sabor.

Basílio (2003) realizou estudo visando à obtenção de saborizante em pó a partir de resíduos do camarão (*Litopenaeus vannamei*). Para a elaboração do saborizante, o resíduo foi coccionado com e sem pressão, e em seguida parte deste saborizante foi seco no sol e a outra parte foi seco em estufa. Após a obtenção do saborizante em pó, o autor realizou análises da composição química e verificou que o teor de proteína total foi superior no tratamento de cocção sob pressão em relação à cocção sem pressão.

Holanda (2004) investigou as condições de hidrólise enzimática para recuperação da fração protéica da quitina e astaxantina, a partir de resíduo industrial de camarão sete-barbas. O autor utilizou diferentes enzimas e grau de hidrólise e verificou que o processo enzimático com alcalase foi mais eficiente do que o com pancreatina, favorecendo a recuperação de proteína e de astaxantina. A quitina e quitosana (constituintes da casca do camarão) são capazes de melhorar a consistência de outros produtos como embalagens, cápsulas farmacêuticas, papel e outros,

Quanto à extração de pigmentos carotenóides, Perdigão et al (1995), desenvolveram um estudo cujo objetivo foi otimizar a extração de pigmentos carotenóides presente em carapaças de lagosta, camarão e caranguejo, com vistas ao seu aproveitamento em alimentos. Os autores concluíram que a extração dos pigmentos deve ser feita logo após a elaboração da farinha e, carapaças cruas não devem ser utilizadas para a extração de carotenóides.

Ogawa, et al, (2007) com o objetivo de agregar de valor para a cabeça do camarão *Litopenaeus vannamei* desenvolveu pesquisa para extrair, identificar, e a quantificar os principais pigmentos presentes em resíduos de camarão, utilizou espectrofotometro UV-visível para identificação dos carotenóides e a quantificação foi realizada utilizando a Equação 1.

$$\frac{\mu\text{g de carotenóide}}{\text{g amostra}} = \frac{\text{absorbância} \times (\text{volume solução} \times 10^6)}{100 \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{massa de amostra}} \quad (1)$$

Os autores, concluíram que a astaxantina é o carotenóide mais abundante, pois cada quilo de cefalotórax de camarão proporcionou 21,4 mg de astaxantina.

## 2.2.1 Componentes do resíduo de camarão

No resíduo de camarão estão presentes diversos componentes como: proteína, lipídeos, quitina, carotenóides, compostos aromáticos e minerais, cujos percentuais variam conforme a espécie, partes constituintes, localização da pesca e variação sazonal (SAHIDI e SYNOWIECKI, 1991; NOGUEIRA, 2006; TAKESHITA, 1981).

### 2.2.1.1 Proteína

São compostos orgânicos de alto peso molecular formadas pelo encadeamento de aminoácidos através de ligações peptídicas. Representam cerca dos 50 a 80% do peso seco da célula sendo, portanto, o composto orgânico mais abundante de matéria viva (LEHNINGER, NELSON e COX, 2000; SGARBIERI, 1996).

As proteínas podem ser agrupadas em várias categorias de acordo com a sua função. De uma maneira geral, as proteínas desempenham nos seres vivos as seguintes funções: estrutural, enzimática, hormonal, de defesa, nutritivo, coagulação sanguínea e transporte (LEHNINGER, NELSON e COX, 2000; SGARBIERI, 1996). Segundo Friedman (1996), as proteínas de origem animal são consideradas nutricionalmente superiores às proteínas provenientes de plantas, pois estas apresentam quantidades balanceadas de aminoácidos, sendo que é isto que irá determinar, em grande parte o valor nutricional da proteína.

### 2.2.1.2 Lipídeos

Os lipídeos definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. Fazem parte de um grupo conhecido como biomoléculas. Os lipídeos se encontram distribuídos em todos os tecidos,

principalmente nas membranas celulares e nas células de gordura (LEHNINGER, NELSON e COX, 2000; SGARBIERI, 1996).

A maioria dos lipídeos são derivados ou possuem estrutura de ácidos graxos. Algumas substâncias classificadas entre os lipídeos possuem intensa atividade biológica; elas incluem algumas das vitaminas e hormônios (LEHNINGER, NELSON e COX, 2000; SGARBIERI, 1996).

O lipídeo do camarão está em uma relação direta com o perfil de ácidos graxos, sendo estes necessários para o desenvolvimento do cérebro e do corpo (FREITAS et al, 2002).

O ser humano, assim como os demais mamíferos, é capaz de sintetizar certos ácidos graxos saturados e insaturados, porém essa capacidade é limitada quando se trata de ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs), sem os quais nosso organismo não funciona adequadamente. Por essa razão, estes ácidos graxos são chamados de “essenciais” e deve ser incluído na dieta alimentar (TAKAHASHI, 2005).

A importância destes ácidos graxos está na sua capacidade de se transformar em substâncias biologicamente mais ativas, com funções especiais no equilíbrio homeostático, e em componente estrutural das membranas celulares e do tecido cerebral e nervoso. Os óleos de muitas espécies de peixes marinhos são ricos em ácido graxo eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA), que são as formas longas e insaturadas ativas da série ômega-3, e que podem ser absorvidas diretamente pelos ciclos metabólicos dos seres humanos (TAKAHASHI, 2005).

### 2.2.1.3 Quitina

A quitina é um polímero linear compostos por unidades 2-acetamino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicose (~95%) e 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicose (~5%) ligados através de ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ , e tem como função principal manter a estrutura de crustáceos, insetos e alguns fungos. Possui estrutura semelhante à celulose, diferenciando-se pela ausência da hidroxila no carbono dois. É o segundo biopolímero mais abundante encontrado na natureza depois da celulose (CAMPANA e SIGNINI, 2001).

As fontes comerciais e tradicionais de quitina são as cascas de siri, camarão e lagosta que são subprodutos da indústria de beneficiamento de pescado. Cerca de 70% do resíduo seco é quitina e o restante carbonato de cálcio e proteína (SAHIDI e

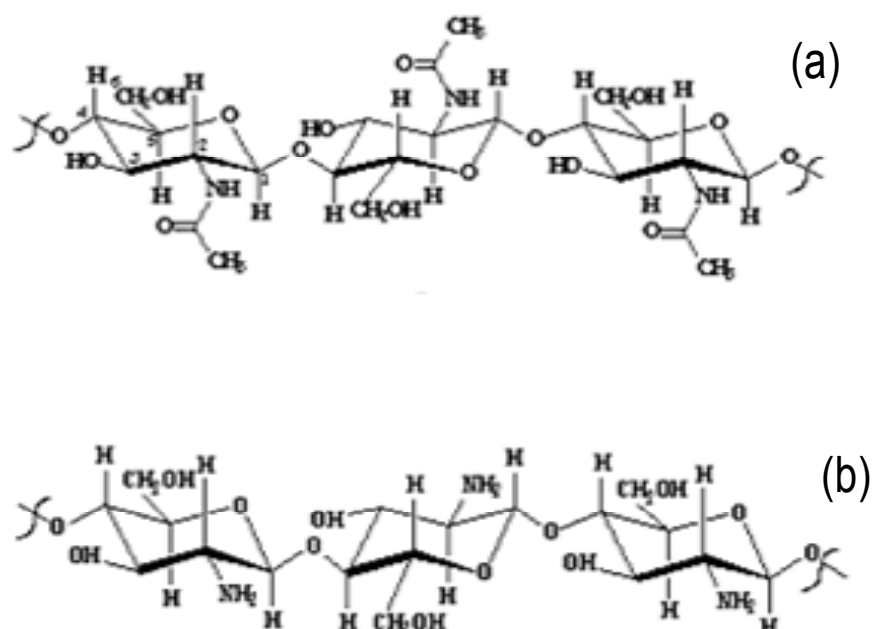


SYNOWIECKI 1991). O rendimento da quitina é de aproximadamente 10% em termos de resíduo seco de cascas de crustáceos (CANELA e GARCIA, 2001; RODRIGUES, 2003).

A quitina é precursor direto da quitosana, que também é um polímero linear composto de unidades 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicose (60~100%) e 2-acetamino-2-deoxi- $\beta$ -D-glicose (0~50%) (HOLANDA, 2004; CAMPANA e SIGNINI, 2001).

A principal utilização comercial da quitosana está relacionada à aplicação em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias alimentícias (laticínios, frigorífico aves, beneficiamento de pescado, processamento de ovos) na recuperação de proteína. Outra aplicação da quitosana é a remoção de metais pesados, ácidos e corantes em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias têxteis, fármacos e como substância para revestimento de comprimidos uma vez que este polímero tem a propriedade de formar filmes em meio aquoso (SAHIDI e SYNOWIECKI, 1991; HOLANDA, 2004; RODRIGUES, 2003).

A Figura 2 mostra a estrutura molecular da quitina (a) e da quitosana (b).



**Figura 2** Estrutura molecular da quitina (a) e quitosana (b) (HOLANDA, 2004)

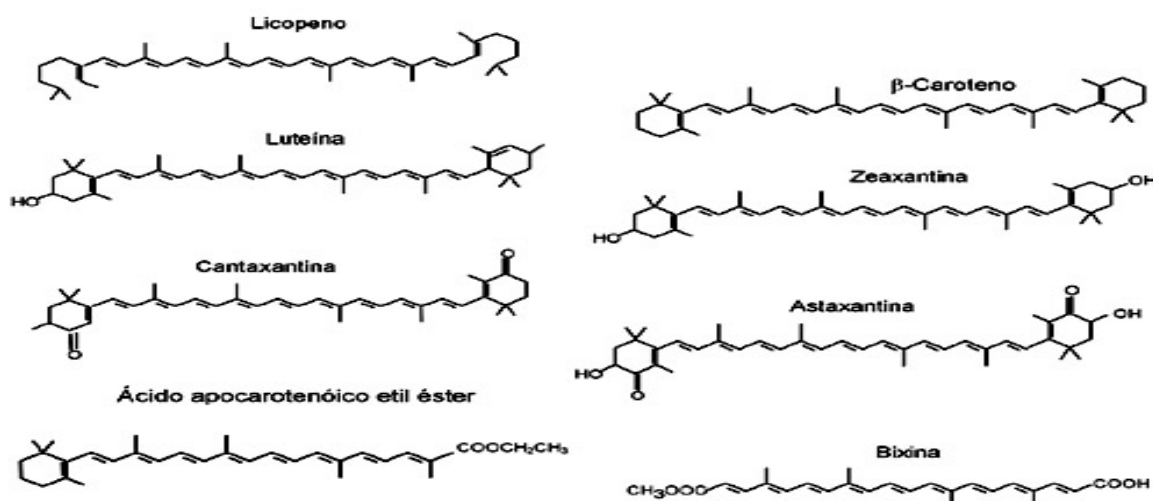
### 2.2.1.4 Carotenóides

Os carotenóides são pigmentos naturais sintetizados por plantas e microrganismo, sendo componentes essenciais dos alimentos (STHAL e SIES, 2003). Essas substâncias têm como função primária absorver luz durante a fotossíntese em plantas ou fotoproteção de microrganismos. Sua estrutura química é composta por ligações duplas conjugadas, que são responsáveis por sua cor e por algumas funções biológicas (MOREIRA e SHAMI, 2004).

Juntamente com as vitaminas, são as substâncias mais investigadas como agentes quimiopreventivos, funcionando como antioxidantes em sistemas biológicos (MOREIRA e SHAMI, 2004). Algumas das principais fontes de carotenóides são cenouras e abóboras ( $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno), tomates e produtos derivados, como extrato, polpa e molho (licopeno), espinafre (luteína), laranja ( $\beta$ -criptoxantina), e algumas espécies de salmão e crustáceos, que bioacumulam astaxantina produzida por algas (SILVA e NAVES, 2001).

Muitas atividades têm sido atribuídas aos diferentes componentes dessa classe como prevenção de doenças cardiovasculares e câncer, sendo o papel preventivo de câncer associado às propriedades antioxidantes e antimutagênicas (DAVISON, ROSSEAU e DUNN; 1993). Testes *in vitro* e *in vivo* sugerem que os carotenóides são excelentes antioxidantes, seqüestrando e inativando os radicais livres (ERDMAN JR., 1999).

A estrutura molecular dos principais carotenóides está apresentada na Figura 3.

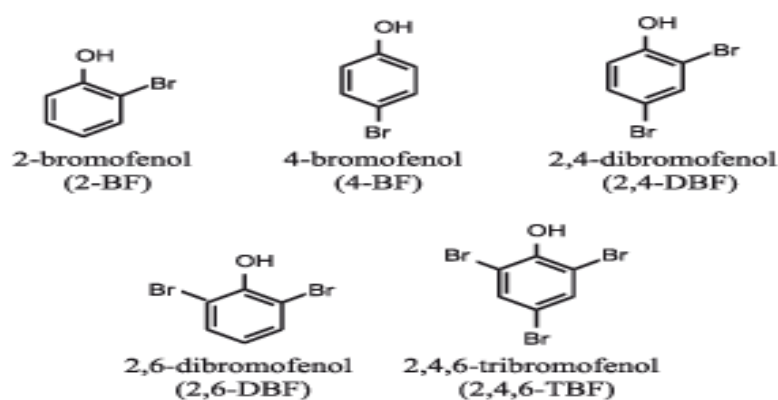


**Figura 3** Estrutura molecular dos principais carotenóides

### 2.2.1.5 Componentes aromáticos do camarão marinho

Silva et al (2007) abordaram vários aspectos sobre os componentes aromáticos do camarão marinho. Alguns aspectos cabem ser ressaltados:

- A qualidade dos crustáceos é determinada por uma variedade de fatores pré e pós-pesca, dieta, condições ambientais, processamento, estocagem, transporte e pode estar associada à presença de substâncias químicas. Dependendo da concentração, estas substâncias podem contribuir para melhorar ou não a qualidade desses alimentos, pois interferem diretamente em suas características sensoriais, tornando o aroma mais agradável ou desagradável.
- As substâncias podem atuar e interferir na qualidade dos alimentos de origem marinha destaca-se os bromofenóis simples, os quais podem produzir, intensificar ou alterar o aroma desses alimentos. Estes bromofenóis têm sido encontrados em concentrações na ordem de  $\mu\text{g.g}^{-1}$  em peixes marinhos, moluscos, crustáceos, sendo fortemente associados ao aroma agradável ou desagradável (iodofórmico), em função de suas concentrações.
- Embora exista uma grande variedade estrutural de bromofenóis comprovadamente de origem marinha, os mais estudados são o 2-bromofenol, 4-bromofenol, 2,4-dibromofenol, 2,6-dibromofenol e 2,4,6-tribromofenol (Figura 4). Esses bromofenóis simples têm sido considerados como componentes principais do aroma característico de crustáceos e são sintetizados a partir do bromo e de fenóis presentes no ambiente ou em organismos marinhos.



**Figura 4** Bromofenóis relacionados ao aroma de crustáceos marinhos (SILVA et al, 2007)

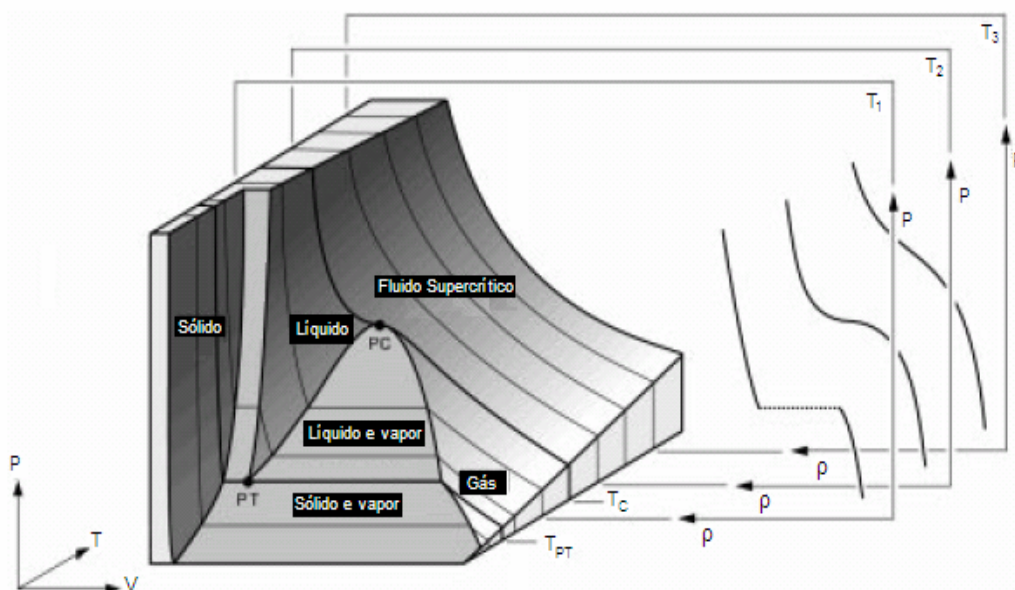
Foi verificado a predominância dos bromofenóis no cefalotórax de camarão, como consequência da presença de resíduos alimentares no estômago. Tal fato suporta a hipótese de que esses compostos são derivados da dieta natural. Foi visto também que camarões cultivados apresentam menor número e concentrações mais baixas de bromofenóis o que, provavelmente, pode ser explicado pelos diferentes hábitos alimentares (WHITFIELD, SHAW e WALKER, 1992).

A adição de bromofenóis à dieta de camarões cultivados poderia ser um recurso para modificar o aroma, melhorar sua qualidade sensorial (WHITFIELD, SHAW e WALKER, 1992).

### 2.3 FLUIDO SUPERCRÍTICO

Um fluido supercrítico é caracterizado pela região acima do ponto crítico de uma dada substância. Sabe-se que o ponto crítico é dado por condição de temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico. Abaixo do ponto crítico a substância pode existir como sólido, líquido ou vapor e acima deste ponto existe a região supercrítica, sendo que as variações das propriedades termodinâmicas nesta região podem ser intensas, causando diferentes efeitos em solutos e reagentes (SANDLER, 1989; BRUNNER, 1994).

A Figura 5 mostra o diagrama de fases pressão-temperatura-volume para uma substância pura. Pode-se observar a localização das regiões de fase: sólido, líquido, gás (vapor), líquido-vapor, sólido-líquido e fluido supercrítico. As isotermas  $T_1$  ( $T_1 < T_C$ ),  $T_2$  ( $T_2 > T_C$ ) e  $T_3$  ( $T_3 \gg T_C$ ) ilustram a variação da densidade ( $\rho$ ) em relação à pressão (BAKER, 1999).



**Figura 5** Diagrama de fases de uma substância pura (BAKER, 1999)

Nas regiões acima do ponto crítico, pequenas oscilações na pressão e/ou temperatura provocam grandes variações na densidade. No estado supercrítico, as propriedades físicas de uma substância assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade, de um fluido supercrítico aproxima-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que as propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos aos de um gás. Os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Os gases por sua vez, são péssimos solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são poucos viscosos. Dessa forma, os fluidos supercríticos são ótimos solventes combinando características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases (BAKER, 1999;).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os dados críticos para algumas substâncias puras.

**Tabela 1** Dados críticos para solventes utilizados em extração supercrítica

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura Crítica (K)</b>	<b>Pressão Crítica (MPa)</b>	<b>Densidade Crítica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	304,15	7,38	0,468
Água (H <sub>2</sub> O)	647,30	22,12	0,322
Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	513,90	6,14	-
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	512,60	8,09	0,272
Amônia (NH <sub>3</sub> )	455,55	11,35	0,235
Isopropanol (CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub> )	508,30	4,76	-

Fonte: CORREA, 1994

### 2.3.1 Extração Supercrítica

A extração com fluido supercrítico de matrizes sólidas consiste em duas etapas: extração e separação do extrato do solvente. Na extração, o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo de partículas sólidas e solubiliza os compostos da matriz sólida. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no interior do leito fixo. A mistura soluto/solvente deixa o extrator e passa pelo precipitador, onde finalmente os componentes são separados (BRUNNER, 1994).

O interesse pela extração supercrítica cresceu muito nos últimos anos tornando-se um campo promissor para as indústrias química, farmacêutica e de alimentos. Trata-se de um processo alternativo que atende às restrições impostas pelos órgãos de saúde podendo minimizar o impacto ambiental pela diminuição dos resíduos tóxicos reduzindo os custos operacionais. De todos os gases e líquidos estudados, o CO<sub>2</sub> é o fluido mais comumente usado para extração supercrítica devido aos baixos valores de suas propriedades críticas (SAJFROTOVÁ et al., 2005). O CO<sub>2</sub> é inerte, não tóxico, de baixo custo, sendo ideal para uso em alimentos, dessa forma, o produto final obtido por este processo é isento de resíduos de solventes orgânicos (BRUNNER, 2005; REVERCHON, 1997).

Uma das grandes vantagens da extração com dióxido de carbono supercrítico é permitir o processamento de materiais a baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando compostos termolábeis estão presentes. Dessa forma, evita-se a degradação desses compostos, que é um problema duplamente prejudicial, pois os compostos degradados comprometem a qualidade do produto final e geram rejeitos industriais indesejáveis que precisam ser tratados antes de eliminados. Outra vantagem é a possibilidade de fácil separação do solvente após o processo de extração apenas pelo aquecimento e redução da pressão às condições normais (BRUNNER, 2005; REVERCHON, 1997).

Alguns produtos obtidos pela tecnologia supercrítica são descafeinização de café e chá, desalcoholização de cerveja e vinho, remoção do colesterol de alimentos e obtenção de extrato de lúpulo para fabricação de cerveja (BRUNNER, 2005).

O Laboratório de Operações de Separação-LAOS do Instituto de Tecnologia-ITEC da Universidade Federal do Pará-UFPA, desde 1992 desenvolve pesquisas voltadas para aplicação da tecnologia de extração e fracionamento com fluidos supercríticos. Algumas das pesquisas desenvolvidas no LAOS são listadas: Corrêa (1994) estudou a extração de óleo da semente de maracujá (*Passiflora edulis*) com CO<sub>2</sub> supercrítico; Machado e Brunner (1997) avaliaram a separação de ácidos graxos saturados e insaturados do condensado proveniente da desodorização do óleo de palma durante o processo de refino; França et al (1999) aplicaram a extração com fluido supercrítico para a obtenção de carotenos da polpa do buriti (*Mauritia flexuosa*); França e Meireles (2000) aplicaram a tecnologia na extração de óleo das fibras prensadas de dendê, visando a separação de carotenos contidos nos 5% de óleo residual; Guedes (2006) avaliou o potencial da utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico para a extração de óleo da polpa de tucumã com e sem cozimento; Silva (2006) utilizou a tecnologia na obtenção de lipídeos a partir dos resíduos comestíveis gerados no processamento de peixe.

## 2.4 CROMATOGRAFIA

Cromatografia é uma técnica utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta

das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária.

Os principais métodos cromatográficos são: cromatografia em papel (CP), cromatografia de camada delgada (CCD), cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A seleção do método a ser empregado depende da natureza do material a ser analisado (HSIEH e KAREL, 1983; ROUSEFF, 1988; SCOTTER et al, 1994).

Santos (2006) com o objetivo de comparar a atividade enzimática do resíduo do camarão com uma enzima comercial Alcalase®, purificou, identificou e quantificou os carotenóides presente neste resíduo utilizando filtração por partição, cromatografia de coluna aberta (CC), cromatografia da camada delgada (CCD), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e espectrofotômetro. O autor concluiu que a astaxantina com 83 µg/g foi o carotenóide encontrado em maior quantidade nos experimentos CLAE, CCD e UV-visível.

#### **2.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)**

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica com elevado poder de resolução, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra. Dependendo do tipo de substância a ser analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10-12 g do composto por mL de solução. Essa sensibilidade permite que pequenas quantidades de amostra possam ser analisadas (EWING, 1997; CORREA e RODRIGUES, 1992; ARAÚJO, 2004; JEFFREY et al, 1992).

A fase estacionária da cromatografia gasosa é um material, líquido ou sólido, que propicia a separação da mistura através de processos físicos e químicos. A fase estacionária líquida é constituída de um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido, separando as substâncias presentes na amostra através das diferenças de solubilidade e volatilidade. Como fase móvel é utilizado um gás, denominado gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna de separação até o detector, onde os compostos separados são detectados (EWING, 1999; CORREA e RODRIGUES, 1992; ARAÚJO, 2004; JEFFREY et al, 1992).



Os gases mais utilizados são o hélio (He), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e argônio (Ar). A pureza do gás de arraste interfere no resultado, acusando impurezas na ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). As colunas cromatográficas utilizadas podem ser de níquel, aço inox ou de vidro. De acordo com o aparelho, as colunas variam de formato, mas na maioria das vezes elas são espirais. O comprimento e o diâmetro da coluna a ser usada irão depender do material a ser analisado (EWING, 1999).

As colunas recheadas analíticas possuem diâmetro interno (d.i.) de cerca de 1,0 a 4,0 mm e comprimento de 1,0 a 3,0 m, enquanto que as colunas recheadas preparativas apresentam d.i. de 5,0 a 100,0 mm, possibilitando a injeção de maior volume de amostra. Já, as colunas capilares têm d.i. variando de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10,0 a 100,0 m, sendo as mais utilizadas as de sílica fundida, pois esta é altamente inerte e flexível (EWING, 1999; ARAÚJO, 2004; JEFFREY et al, 1992).

Os detectores são dispositivos que transformam as variações na composição do gás de arraste em sinais elétricos. Existem diferentes tipos de detectores: (EWING, 1999; CORREA e RODRIGUES, 1992; ARAÚJO, 2004; JEFFREY et al, 1992):

1) Detector de condutividade térmica (DCT) - usado para compostos orgânicos, inorgânicos, derivados de petróleo etc. Estes possuem dois ou quatro filamentos de platina (Pt), tungstênio (W), níquel (Ni) ou Pt - W, os quais são aquecidos por corrente elétrica. Conforme o gás passa pelos filamentos há transferência de calor e, o tempo da passagem do gás, juntamente com a condutividade térmica são registrados, efetuando-se assim, a análise. Esta análise é feita comparando-se o gás de arraste puro (que passa por um conjunto de filamentos) com o gás de arraste com a amostra (que passa por outro conjunto de filamentos).

2) Detector de ionização de chama (DIC) - utilizado apenas para compostos orgânicos com baixa sensibilidade para formaldeído e ácido fórmico. Consiste de um campo elétrico (200 - 300 v) e uma chama onde a amostra é queimada. A combustão resulta em radicais livres que são ionizados pelo campo elétrico, aumentando a corrente nos eletrodos.

3) Detector de captura de elétrons (DCE) - usado principalmente na detecção de pesticidas e drogas. Neste detector há uma fonte de radiação beta em corrente constante. O gás de arraste passa com uma amostra onde há substituição de um

elétron por um íon negativo, o que diminui a corrente elétrica. O gás de arraste com a amostra é comparado com o gás de arraste puro (corrente de fundo), que quanto maior seu valor maior é a sensibilidade do detector. A diminuição do valor da corrente de fundo é sinal de impureza, vazamento da fonte, sujeira ou coluna mal condicionada. O gás de arraste usado é o N<sub>2</sub> livre de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, isto é, gás N<sub>2</sub> ultra puro.

4) Detector fotométrico de chama (DFC) apresenta alta estabilidade para compostos sulfurados e fosforados. Há uma combustão no campo elétrico com emissão de luz de diversos comprimentos de ondas. Filtros eliminam as radiações desnecessárias, selecionando as de interesse, em especial as que tenham enxofre (S) e fósforo (P). O gás de arraste é o N<sub>2</sub> e da chama é o H<sub>2</sub> com ar ultra puro e seco. A pureza dos reagentes deve ser na ordem de partes por trilhão (ppt).

## 2.5 ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é o método de análise ótica mais usado nas investigações biológicas e físico-químicas, pois trata de um método simples para determinar quantidades diminutas de substâncias. Está fundamentado na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Para isto, utiliza-se o espectrofotômetro, que é um instrumento o qual, gera um sinal que corresponde à diferença entre radiação transmitida por um material tomado como referencia e a radiação transmitida pela amostra analisada, num determinado comprimento de onda (JEFFREY et al, 1992).

De acordo com Jeffrey et al (1992), quando a luz (monocromática ou heterogênea) incide sobre um meio homogêneo, uma parcela da luz incidente é refletida, uma outra parcela é absorvida no meio e o restante é transmitido. Se a intensidade da radiação da luz incidente for representada por  $I_0$  (Equação 2) e a da luz absorvida por  $I_a$ , a da transmitida por  $I_t$  e a da refletida por  $I_r$ :

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (2)$$

Numa interface ar-vidro, sempre presente quando se usam células de vidro, pode-se admitir que cerca de 4% da luz incidente sejam refletidos. A parcela  $I_r$  é

usualmente eliminada graças ao uso de um controle como uma célula de comparação, logo a Equação 2 pode ser simplificada (Equação 3).

$$I_o = I_a + I_t \quad (3)$$

O crédito sobre a investigação da absorção da luz em função da espessura de um meio é atribuído, freqüentemente, a Lambert. Posteriormente, Beer efetuou experiências semelhantes com soluções de concentrações diferentes e publicou seus resultados. Baseado nos estudos feito pelos dois pesquisadores, criou-se a Lei de Lambert-Beer, Equação 4.

$$A = E \cdot c \cdot l \quad (4)$$

onde:

E = coeficiente de absorção molar (ou de extinção);

c = concentração molar ( $\text{mol L}^{-1}$ );

l = espessura da cubeta (cm)

## 2.6 COLORIMETRIA

A cor pode ser medida através de aparelhos especializados como o espectrofotômetro, colorímetros triestímulos e colorímetros visuais. O espectrofotômetro é um instrumento que fornece a análise espectral das propriedades de reflectância e/ou transmitância de um objeto a cada comprimento de onda. O colorímetro triestímulo é um instrumento que proporciona medições correlatas à percepção do olho humano através dos valores triestímulos (XYZ, L a b, etc). Os colorímetros visuais são de dois tipos: aditivos e subtrativos. Os colorímetros visuais aditivos baseiam-se na adição das três cores primárias (vermelho, verde e azul) para formar quaisquer cores; enquanto, os colorímetros visuais subtrativos envolvem a remoção de partes do espectro visível através de filtros com as cores primárias (HUNTER e HAROLD, 1981).

As cores referentes à faixa visível do espectro podem ser descritas como por exemplo “vermelho”. As cores vermelho, amarelo, verde e violeta, apresentam

comprimentos de onda situados ao redor de 680nm, 575nm, 520nm e 450nm, respectivamente (FERREIRA, 1991).

Em 1976, a CIE recomendou o uso da escala de cor CIE  $L^*a^*b^*$ , ou CIELAB. O máximo valor de  $L^*$  (luminosidade) é 100, e representa uma perfeita reflexão difusa, enquanto que o valor mínimo é zero e constitui o preto. Os eixos  $a^*$  e  $b^*$  não apresentam limites numéricos específicos. A coordenada  $a^*$  varia do vermelho ( $+a^*$ ) ao verde ( $-a^*$ ), e a coordenada  $b^*$  do amarelo ( $+b^*$ ) ao azul ( $-b^*$ ). Os valores delta ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ ) indicam o quanto a amostra diferiu do padrão para  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , e são freqüentemente utilizados no controle de qualidade e ajustes de formulação, além de serem utilizados para o cálculo da diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) (HUNTERLAB, 1996).

A literatura apresenta alguns trabalhos sobre a aplicação da colorimetria como técnica de análise em alimentos, principalmente de origem vegetal como o de Lopes, 2005 e Almeida, 1995).

Lopes (2006) desenvolveu estudo para verificar se o tempo de armazenamento influencia a cor em camarão *Litopenaeus vannamei* irradiados e não radiados. As amostras foram submetidas a doses de radiação de 1,0 e 3,5 kGy, sendo que não houve diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para a cor instrumental no primeiro dia de armazenamento, em relação às amostras não irradiadas e irradiadas com 3,5 kGy.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 MATÉRIA-PRIMA**

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o cefalotórax do camarão marinho (*Litopenaeus vannamei*), resíduo gerado a partir da elaboração de produto comercializado pela Fazenda Nossa Senhora de Fátima, localizada no município de Curuçá, no Estado do Pará.

O produto comercializado, camarão inteiro salgado, é resultante de cocção do camarão cultivado em salmoura, logo após a sua despesca na própria fazenda.

Cerca de 30 kg de camarão inteiro salgado foi doado pelo proprietário da fazenda para a realização deste trabalho. O camarão foi recebido em sacos de ráfia, no LAOS, e armazenado em freezer horizontal (CONSUL) à temperatura de -18 °C até o momento dos procedimentos experimentais.

#### **3.2 MÉTODOS**

##### **3.2.1 Caracterização física do camarão inteiro**

Para a caracterização física do camarão inteiro realizou-se o procedimento de amostragem, retirando-se do freezer, aleatoriamente, 100 unidades de camarões inteiros.

Os camarões ainda congelados foram separados em cefalotórax, carne (corpo) e exoesqueleto mais cauda. Cada parte foi descongelada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) e pesada em balança semi-analítica (Gehaka modelo AG 200).

##### **3.2.2 Pré-tratamento do cefalotórax**

Visando a obtenção do extrato de camarão com CO<sub>2</sub> supercrítico, o cefalotórax de camarão foi submetido inicialmente a um pré-tratamento constando de secagem, moagem e classificação das partículas sólidas.

### 3.2.2.1 Moagem

Cerca de dois quilos do cefalotórax foram submetidos à moagem em multiprocessador doméstico (Philips/Walita) durante trinta segundos. O material resultante foi acondicionado em frascos de vidro cobertos com papel alumínio e armazenado em geladeira vertical (GELOPAR) a temperatura de 4 °C até o momento da secagem. Após a secagem, o cefalotórax foi novamente moído em multiprocessador, por dois minutos.

### 3.2.2.2 Cinética de secagem do cefalotórax do camarão

A cinética de secagem do cefalotórax foi feita nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, utilizando-se uma estufa (QUIMIS modelo Q 314 M122) com circulação forçada de ar de 3 m/min. Tais condições foram estabelecidas de acordo com Castro e Pagani (2004).

Os experimentos foram feitos em triplicata, onde para cada condição de temperatura, foram utilizadas aproximadamente 5 g de cefalotórax do camarão. A perda de peso das amostras foi acompanhada com auxílio de balança semi-analítica (Gehaka modelo AG 200) em intervalo de tempo até peso constante.

Para o ajuste dos dados experimentais foi testado o modelo matemático de Page apresentado na Equação 5.

$$RA = \exp(-k.t^N) \quad (5)$$

O valor de  $RA$  é calculado de acordo com Equação 6

$$R_A = \frac{\omega_A - \omega_{Ae}}{\omega_{Ai} - \omega_{Ae}} \quad (6)$$

onde:

$RA$  = Razão de água (adimensional);

$\omega_A$	=	Teor de água no momento $t$ (% base úmida);
$\omega_{Ae}$	=	Teor de água de equilíbrio (% base úmida);
$\omega_i$	=	Teor de água inicial (% base úmida);
$t$	=	tempo em (horas);
$K$ e $N$	=	constantes que dependem do produto.

A avaliação do melhor ajuste foi feita pelo valor do coeficiente de determinação do ajuste ( $R^2$ ). O coeficiente de determinação do ajuste ( $R^2$ ), quanto mais próximo de 1, melhor será o ajuste.

### 3.2.2.3 Secagem do cefalotórax do camarão

O cefalotórax resultante do procedimento descrito no item 3.2.2.1 foi seco em estufa com circulação de ar forçada (QUIMIS modelo Q-314M) distribuído em bandeja de alumínio, em uma única camada. A amostra permaneceu no secador por 12 horas, à temperatura de 60°C. A temperatura de secagem utilizada (60 °C) foi baseada nos estudos realizado por Rodrigues, Moura e Lima (2004), Guilherme, Cavalheiro e Souza (2007) que elaboraram farinha de resíduos de camarão seco a 60 °C. Conforme testes realizados o tempo de doze horas foi necessário para que o teor de água se mantivesse constante.

### 3.2.2.4 Classificação granulométrica

Após o processo de secagem e moagem, o material foi submetido à classificação granulométrica utilizando um conjunto de peneiras série Tyler (20, 38, 60 mesh e fundo) e um agitador de peneiras BERTEL, série 0701. As peneiras foram agitadas durante vinte minutos e o material retido em cada peneira, denominado de farinha de cefalotórax, foi pesado e embalado em frascos de vidro envolvidos com papel alumínio e armazenados em temperatura ambiente.

### 3.3 COR INSTRUMENTAL

Quando se estuda a variação da cor com o tempo de estocagem, a cor instrumental será um indicador da qualidade determinante para a vida-de-prateleira (*shelf life*) de um produto, podendo também ser um parâmetro para estabelecimento de padrão de qualidade de um produto *in natura* ou processado (ALMEIDA, 1995).

Segundo Hunterlab (1996),  $L^*$  representa a luminosidade e varia de 0 a 100, a coordenada  $a^*$  varia do vermelho ( $+a^*$ ) ao verde ( $-a^*$ ) e a coordenada  $b^*$  varia do amarelo ( $+b^*$ ) ao azul ( $-b^*$ ).

A cor do cefalotórax do camarão, resultante do procedimento descrito no item 3.2.2.1, e das farinhas de cefalotórax obtidas durante a classificação granulométrica (item 3.2.2.4) foi avaliada pelo método instrumental, utilizando um colorímetro (MINOLTA modelo CR 310), obtendo-se parâmetros de  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (intensidade do vermelho) e  $b^*$  (intensidade do amarelo).

A diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi calculada de acordo com a Equação 7 (SILVA, 2002)

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (7)$$

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CEFALOTÓRAX E DA FARINHA DE CEFALOTÓRAX

#### 3.4.1 Teor de água

As determinações do teor de água foram feitas por perda de peso da amostra em estufa com circulação de ar forçada (QUIMIS modelo Q314 M 122), a temperatura 105 °C, até peso constante de acordo com o método 932.12 da AOAC (1997).



### **3.4.2 Lipídeos totais**

Os lipídeos totais foram determinados segundo o método Soxhlet, utilizando-se equipamento extrator de lipídeos (TECNAL modelo Te-044), e éter de petróleo como solvente, de acordo com o método 948.22 da AOAC (1997).

### **3.4.3 Proteínas**

A determinação da proteína total foi feita segundo o método Kjeldahl, pela determinação do nitrogênio total, em que se determina o conteúdo de nitrogênio na matéria orgânica, incluindo o nitrogênio protéico propriamente dito e outros compostos nitrogenados não protéicos. Neste caso, o resultado é expresso em proteína bruta ou total, utilizando para o cálculo o fator de conversão 6,25, de acordo com o método 940.25 da AOAC (1997).

### **3.4.4 Cinzas**

A determinação de cinzas foi feita por incineração da matéria orgânica em forno de mufla (QUIMIS modelo Q 318 M 24) a 550 °C, de acordo com o método padrão 938.08 da AOAC (1997).

### **3.4.5 Cloretos**

A determinação de cloretos foi feita através da quantificação de íons  $\text{Cl}^-$ , seguindo o método de titulação direta com  $\text{AgNO}_3$ , utilizando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador segundo Método de Mohr; de acordo com o método 937.09 da AOAC (1997).

### 3.4.6 Atividade de água (aw)

A atividade de água foi determinada utilizando equipamento próprio (AQUAlab Series 3TE da Decagon) que se baseia no princípio do ponto de orvalho, onde a água é condensada em superfície espelhada e fria e detectada por sensor infravermelho.

A literatura mostra que esta metodologia vem sendo utilizada por vários pesquisadores como exemplo, Brandão et al 2003, Bezerra et al 2004, Santos, 2008 Ferreira Neto, Figueiredo e Queiroz, 2005.

Esta análise foi feita no laboratório de análise físico-química (FAE) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) Química da Universidade Federal do Pará.

### 3.4.7 Minerais

O protocolo de análises e quantificação dos minerais (cálcio, magnésio, sódio, potássio e fósforo) baseou-se na metodologia proposta pelo Laboratório de Hidrocarbonetos da Universidade do Estado do Pará (LABOHI/UEPA). Esses minerais foram escolhidos pois são indispensáveis à nutrição sendo chamados de macronutrientes. As amostras (5,0 g) foram submetidas às análises de matéria seca e cinzas. Em seguida, solubilizou-se o resíduo mineral obtido da calcinação em solução de ácido clorídrico 2M e corrigiu-se o volume a 30 mL com água ultrapura. A leitura foi realizada em ICP-Plasma (ICP-AES) da marca VARIAN, modelo Liberty II.

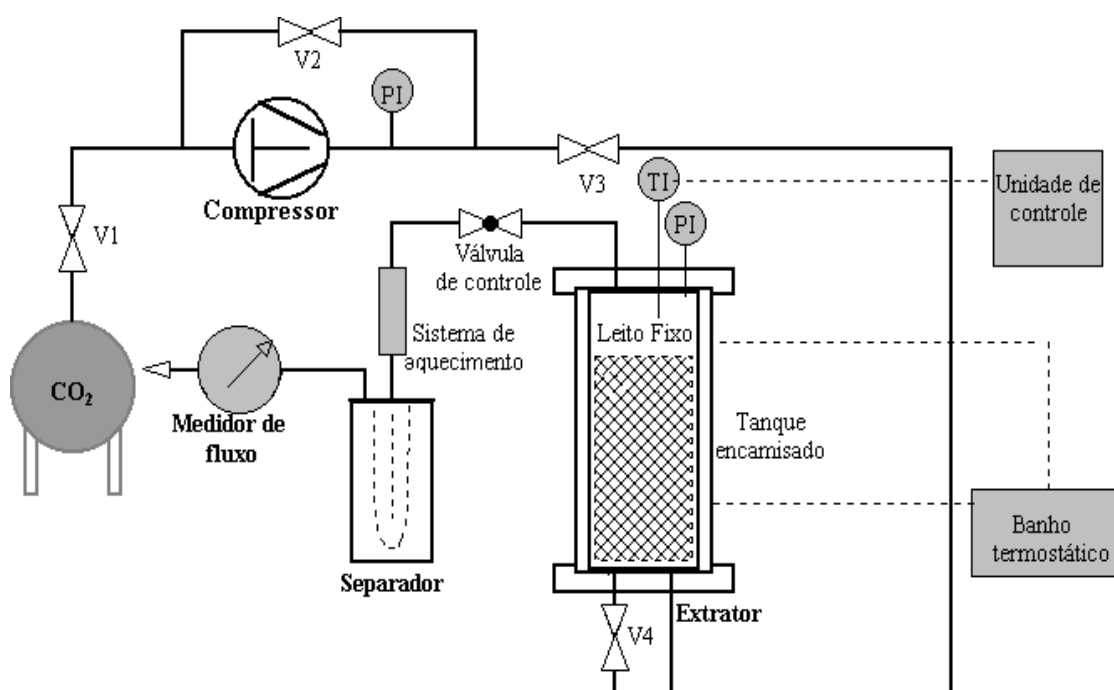
## 3.5 OBTENÇÃO DE EXTRATO DE CAMARÃO USANDO TECNOLOGIA SUPERCRTICA

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico foi utilizada visando à obtenção de extratos concentrados dos componentes ativos (aroma e pigmento) do cefalotórax do camarão *Litopenaeus vannamei*, pois esta operação unitária permite condições brandas de temperatura na extração e na separação do extrato do solvente, contribuindo dessa forma para a manutenção de componentes termodegradáveis.

Os experimentos para a obtenção dos extratos de camarão foram realizados na Unidade 1 de Extração Supercrítica localizada no LAOS que está apresentada na Figura 6. A Figura 7 mostra o esquema da parte desta Unidade usada nos experimentos.



**Figura 6** Unidade 1 de extração supercrítica (LAOS/ITEC/UFPA)



**Figura 7** Esquema da parte da Unidade 1 de Extração Supercrítica utilizada nos experimentos

O equipamento é constituído de compressor de membrana (Andreas Hofer, Mülheim, Alemanha, modelo: MKZ 120-50), com capacidade de elevar a pressão de 100 até 400 bar, a uma vazão máxima de até 20 g/s de CO<sub>2</sub>, um recipiente de aço com camisa de aquecimento com 1 L de capacidade que é usado como extrator, um separador constituído de um recipiente de aço, contendo no seu interior um tubo de ensaio, com possibilidade de ser trocado em intervalos regulares de tempo e diversas válvulas, manômetros, termopares, e medidor de vazão de forma que possa obter-se um controle e registro adequado das variáveis operacionais (pressão, temperatura e vazão).

A Tabela 2 apresenta as condições operacionais usadas nos experimentos de extração supercrítica. Os parâmetros avaliados foram: temperatura (40 e 50 °C), pressão (150, 200, 250 e 300 bar) e o uso de co-solvente (etanol). Foram utilizados 20 % de etanol (calculados a partir da quantidade de massa da farinha de cefalotorax), misturados previamente à formação do leito no extrator. Foram considerados constantes a vazão de CO<sub>2</sub> (10 L/h), altura (14,5 cm) e diâmetro (2,7 cm) do leito formado pela farinha de cefalotórax. Vale ressaltar que o diferencial em cada experimento foi à varredura da pressão de 150 a 300 bar, a cada trinta minutos de extração.

Em cada experimento a coleta do extrato foi feita em tubo de vidro e este era levado a um dessecador para a saída completa de CO<sub>2</sub> e dessa forma evitando o ganho de água do ambiente em virtude do resfriamento do recipiente durante a expansão do CO<sub>2</sub>. Em seguida, o tubo era pesado em balança (Gehaka modelo AG 200) e armazenado sob atmosfera de nitrogênio a 4 °C em geladeira (GELOPAR) para posterior análise.

**Tabela 2** Condições operacionais na extração supercrítica

<b>ENSAIO</b>	<b>ETANOL (%)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>PRESSÃO (bar)</b>
1	20	40	150
			200
			250
			300
2	20	50	150
			200
			250
			300
3	0	40	150
			200
			250
			300
4	0	50	150
			200
			250
			300

### 3.6 ANÁLISE DO EXTRATO DE CAMARÃO

O extrato de camarão obtido através da tecnologia usando CO<sub>2</sub> supercrítico foi analisado quanto: 1- perfil dos ésteres metílicos; 2- componentes aromáticos e 3- concentração de carotenóides totais.

#### 3.6.1 Determinação e quantificação dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos

A determinação e quantificação dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos presentes nos extratos de camarão resultantes das extrações com

CO<sub>2</sub> supercrítico foram feitas por cromatografia gasosa (CG) no laboratório de pesquisa e análise de combustível-LAPAC da Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará.

#### 3.6.1.1 Preparação dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos

Na preparação das amostras para a injeção no cromatógrafo, os triacilgliceróis foram convertidos a ésteres metílicos utilizando o método CE 266 da AOCS (1997).

#### 3.6.1.2 Análise da composição dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos por cromatografia gasosa

A composição dos ésteres metílicos foi obtida por cromatografia gasosa, através do uso do cromatógrafo com auto injetor CP 3800 da marca VARIAN equipado com detector de ionização de chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP MAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás hélio foi utilizado como fase móvel, na razão de 1,0 mL/min. A programação de temperatura usada foi T<sub>1</sub> de 80 °C por 2 minutos, R<sub>1</sub> de 10 °C/min. T<sub>2</sub> de 180 °C por 1 minuto, R<sub>2</sub> de 10 °C/min., T<sub>3</sub> de 250 °C por 5 minutos.

#### 3.6.1.3 Identificação dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos

A identificação e quantificação dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos foram determinados por comparação com o *mix* de padrões de ácidos graxos (Merck) que variaram do C12:0 até o C24:0.

### 3.6.2 Determinação e quantificação dos componentes aromáticos

A determinação e quantificação dos componentes aromáticos nos extratos resultantes das extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico foram feitas utilizando sistema de cromatografia/espectrometria de massas (CG/EM) no Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG).

#### 3.6.2.1 Preparação dos ésteres metílicos

Os triglicerídeos foram convertidos a metil éster de ácido graxo utilizando-se o método Commission des Communautés Européennes (1977).

#### 3.6.2.2 Análise dos compostos aromáticos por CG/EM

A análise dos componentes voláteis presentes no extrato de camarão, provavelmente os maiores responsáveis pelo aroma de camarão, foi feita utilizando sistema de cromatografia/espectrometria de massas (CG/EM) Shimadzu QP-2010 Plus, equipado com coluna Rtx-5MS com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O gás de arraste foi o hélio, numa pressão de 75,5 KPa. A programação de temperatura usada foi 60 - 240 °C/3°C por minutos de acordo com Mandeville, Yaylayan e Simpson (1992). O modo de injeção foi sem divisão de fluxo; o volume injetado foi 1 µL de uma solução de 2 µL da amostra em 1 mL de hexano.

#### 3.6.2.3 Identificação dos compostos aromáticos

A identificação dos compostos aromáticos presentes nos extratos de camarão foi feita por comparação dos dados do espectro de massas e índices de retenção com os da biblioteca NIST-05 do sistema, e os da literatura. Os índices de retenção foram calculados utilizando-se n-alcanos nas mesmas condições operacionais. O índice de retenção (IR) linear da mistura de alcanos e dos componentes dos óleos

essenciais, analisados nas mesmas condições operacionais, foi calculado usando a Equação 8:

$$IR = \left[ \frac{(RT_x + RT_{n+1})}{(RT_n + 1 - RT_n)} \right] * 100 \quad (8)$$

onde:

- RI = Índice de retenção linear
- RT<sub>x</sub> = Tempo de retenção do constituinte
- RT<sub>n</sub> = tempo de retenção do n-alceno antes do sinal do constituinte
- RT<sub>n+1</sub> = tempo de retenção do n-alceno após o sinal do constituinte
- n = número de carbono do n-alceno após o sinal do constituinte

### 3.7 CAROTENÓIDES TOTAIS

A análise dos carotenóides totais foi feita em extratos de camarão obtidos por metodologias diferentes: Extração de carotenóides totais pelo método de Ogawa et al (2007) com modificações no cefalotórax e, extração de carotenóides totais por CO<sub>2</sub> supercrítico a partir da farinha de cefalotórax de camarão.

Os extratos obtidos em termos de carotenos totais foram analisados por espectrofotometria.

#### 3.7.1 Extração de carotenóides totais no cefalotórax pelo método de Ogawa et al (2007) com modificações

O cefalotórax foi previamente triturado em multiprocessador doméstico (Philips/Walita) durante trinta segundos e este, submetido à extração de carotenóides totais de acordo com metodologia proposta por Ogawa et al (2007) com modificações conforme descrito a seguir:

Quatro gramas de cefalotórax triturados foram homogeneizados com 150 mL de acetona a 4 °C. Posteriormente, a mistura foi macerada em grau de almofariz com celite (Vetec) durante um minuto, e filtrada sob vácuo em sistema constituído de



kitasato e funil de Büchner, munido com papel de filtro comercial (Whatman n° 5) de filtração rápida. O resíduo sólido foi lavado com acetona até o filtrado apresentar-se totalmente incolor.

A solução aceto-pigmentada foi transferida para um funil de separação, onde foi adicionado 70 mL de hexano (Synth). Após separação das duas fases, a camada inferior contendo acetona foi descartada e a fase hexânica, contendo os pigmentos, foi mantida no funil e repetidamente lavada com água destilada, para remoção completa da acetona. A água residual foi removida através de filtração com sulfato de sódio anidro (Synth). A mistura foi filtrada em papel de filtro (Whatman n° 5) e colocada em balão volumétrico de 100 mL e aferido com hexano (Synth). A amostra foi imediatamente levada para análise por espectrofotometria ultravioleta.

### 3.7.2 Extração de carotenóides totais por CO<sub>2</sub> supercrítico

O extrato de camarão, através do uso de CO<sub>2</sub> supercrítico, foi obtido segundo a metodologia descrita no item 3.5.

Para a realização da leitura no espectrofotômetro, os extratos foram diluídos com hexano (Synth), 0,1 mL de extrato em 20 mL de hexano.

### 3.7.3 Análise por espectrofotometria ultravioleta

A análise dos carotenóides totais foi feita em espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo UV-160A, no Laboratório Agroindústria da EMBRAPA Amazônia Oriental, no intervalo de comprimento de onda de 200 a 600 nm.

O teor de carotenóides totais foi obtido mediante o uso da Equação 9.

$$\frac{\mu\text{g de carotenóide}}{\text{g amostra}} = \frac{\text{absorbância} \times (\text{volume solução} \times 10^6)}{100 \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{massa de amostra}} \quad (9)$$

Os valores do coeficiente de extinção ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ) utilizados para quantificação dos carotenóides foram descritos por Britton (Ogawa et al, 2007), sendo 2592 e 2100, respectivamente para  $\beta$ -caroteno-5,6-epóxido e astaxantina.

### 3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata (média  $\pm$  desvio padrão) e submetidos à análise estatística, com auxílio do programa *Statistica*® versão 7.0 (STATSOFT INC., 2000) empregando as seguintes metodologias: análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística e pelo Teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO CAMARÃO INTEIRO

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na caracterização física do camarão inteiro, cujo cefalotórax foi objeto de estudo neste trabalho. Os resultados são apresentados em termos das massas correspondentes das partes constitutivas do camarão (cefalotórax, exoesqueleto e cauda, carne) através do valor médio resultante das cem medidas experimentais e seu respectivo desvio padrão.

**Tabela 3** Caracterização física do camarão

PARTE DO CAMARÃO	MASSA (g) $\pm \sigma$	%
Cefalotórax	3,81 $\pm$ 0,8	47,33
Exoesqueleto/cauda	1,25 $\pm$ 0,3	15,48
Carne	3,00 $\pm$ 0,8	37,19

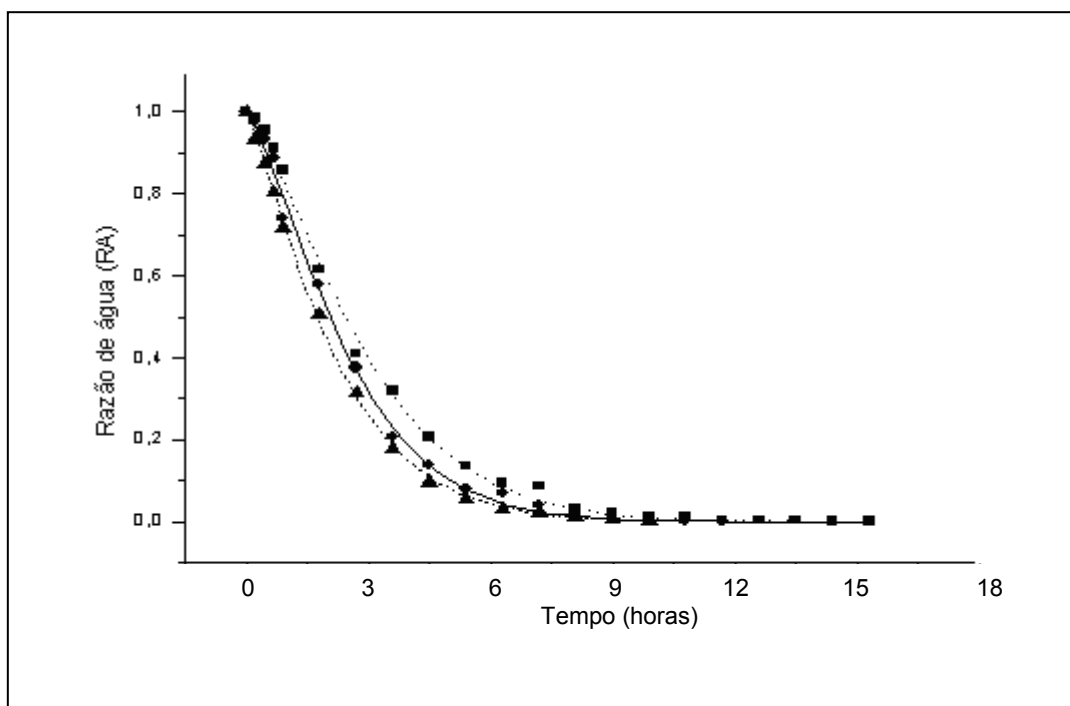
Com base nos dados apresentados na Tabela 3, verifica-se que o camarão é constituído de  $3,81 \text{ g} \pm 0,8$  de cefalotórax,  $1,25 \text{ g} \pm 0,3$  de exoesqueleto/cauda e de  $3,00 \text{ g} \pm 0,8$  de carne, portanto, 63 % correspondem à parte não comestível do camarão constituído de cefalotórax, exoesqueleto e cauda, ou seja, apenas 37 % do camarão são comumente aproveitados. Verifica-se, também, a uniformidade nas massas do camarão, comprovado pelos desvios padrão abaixo de 1 %. Este comportamento pode ser justificado pelo fato do camarão ser cultivado dentro de parâmetros controlados de produção, por exemplo, qualidade da pós-larva, tipo de alimentação, tempo de crescimento, etc.

A literatura não apresenta informações específicas para as três partes estudadas neste trabalho, no entanto, apresenta alguns dados sobre o percentual de resíduo total de algumas espécies. Ogawa et al (2007), Guilherme, Cavalheiro e Souza (2007), estudando o cefalotórax da espécie *Litopenaeus vannamei* citam que o cefalotórax representa 33 % do total, o que está abaixo dos 47 % encontrados neste trabalho. Castro e Pagani (2004), para a mesma espécie cita que o resíduo corresponde a 50% do total. Assunção e Pena (2007) estudando a espécie *Penaeus subtilis* citam que o resíduo total corresponde a aproximadamente 40% do peso do animal.

## 4.2 PRÉ-TRATAMENTO DO CEFALOTÓRAX DE CAMARÃO

### 4.2.1 Cinética de secagem do cefalotórax do camarão

A Figura 8 apresenta o comportamento da razão de água em função do tempo de secagem do cefalotórax do camarão. Além dos dados experimentais, são apresentadas as curvas resultantes da Equação de Page nas condições de temperatura de 50, 60 e 70 °C.



**Figura 8** Cinética da secagem do cefalotórax do camarão às temperaturas 50, 60 e 70 °C

O tempo de secagem do cefalotórax foi reduzido com o aumento da temperatura de secagem, o que já era esperado. Nota-se que a razão de água atinge seu ponto de umidade de equilíbrio para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C nos tempos de secagem de dezessete, treze e onze horas, respectivamente. Estes valores encontrados ficaram bem abaixo do tempo de secagem encontrado por Castro e Pagani (2004) que obtiveram para a secagem de cefalotórax inteiro de camarão valores de dezenove, dezessete e quatorze horas respectivamente para 50, 60 e 70 °C, indicando que a diminuição do tamanho da partícula favorece o tempo de secagem, em virtude da maior área de contato sólido/ar.

A equação proposta por Page (1949) representa satisfatoriamente os dados experimentais, pois o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontra-se na ordem de 0,99, existindo diferenças, entre as equações, somente na terceira casa decimal. Castro e Pagani (2004) também encontraram resultados satisfatórios para a equação de Page, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) na ordem de 0,99.

Verifica-se, então, que a condição de secagem a 50 °C associada ao maior tempo de secagem deve ser avaliada quanto à qualidade do produto seco e que o

modelo proposto por Page pode ser utilizado na determinação do tempo de secagem dentro das condições estudadas de secagem de cefalotórax de camarão.

#### 4.2.2 Classificação granulométrica da farinha de cefalotórax

Os valores resultantes da análise granulométrica da farinha de cefalotórax estão listados na Tabela 4. Observa-se que o percentual retido nas peneiras de *mesh* 20, 38, 60 e fundo foram cerca de 40, 20, 24 e 12 %, respectivamente. A Figura 9 apresenta mostra os aspectos visuais das farinhas de cefalotórax obtidos nas diferentes granulometrias.

**Tabela 4** Granulometria da farinha de cefalotórax

<i>MESH</i>	PERCENTAGEM RETIDA
20	42,63
38	20,25
60	24,66
Fundo	12,46



**Figura 9** Farinhas de cefalotórax nas granulometrias de 20 *mesh* (A), 38 *mesh* (B), 60 *mesh* (C) e peneira cega (D)

#### 4.3 COR INSTRUMENTAL

A Tabela 5 apresenta os resultados para cor instrumental ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) obtidos no cefalotórax e nas diferentes farinhas obtidas após a análise granulométrica.

**Tabela 5** Cor instrumental do cefalotórax e da farinha de cefalotórax

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
<i>in natura</i>	49,68 <sup>c</sup> ± 1,9	19,28 <sup>a</sup> ± 0,7	34,06 <sup>a,b</sup> ± 1,6	—
20 <i>mesh</i>	53,51 <sup>a</sup> ± 0,7	19,06 <sup>a</sup> ± 0,3	32,26 <sup>b</sup> ± 0,5	4,87 <sup>a</sup> ± 1,1
38 <i>mesh</i>	56,60 <sup>a,b</sup> ± 0,7	18,91 <sup>a</sup> ± 0,3	34,95 <sup>a,b</sup> ± 0,5	7,12 <sup>a</sup> ± 1,9
60 <i>mesh</i>	57,14 <sup>b</sup> ± 0,0	17,05 <sup>b</sup> ± 0,0	34,62 <sup>a</sup> ± 0,2	8,95 <sup>a</sup> ± 2,2
Fundo	63,97 <sup>d</sup> ± 0,9	16,15 <sup>b</sup> ± 0,3	38,18 <sup>c</sup> ± 0,6	15,29 <sup>b</sup> ± 3,1

Médias e seus desvios padrões. As análises de cor foram realizadas em triplicata

O tratamento estatístico foi aplicado para os resultados com relação a variação da granulometria das partículas e índices iguais indicam que não houve diferença significativa entre os valores.

De acordo com os resultados, a variável  $L^*$  aumentou em relação à redução das partículas, indicando que a diminuição das partículas favorece a reflexão difusa. Logo, a amostra farinha de cefalotórax correspondente à peneira “fundo” teve  $L^*$  igual a 63,97%. Houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre o cefalotórax e todas as farinhas de cefalotórax. Não houve diferença significativa entre as farinhas 20, 38 e 60 *mesh*, indicando que as mesmas apresentam a mesma característica (favorece a reflexão difusa).

Observa-se também que quanto menor o tamanho das partículas, menor é o valor de  $a^*$ , indicando que para o cefalotórax houve deslocamento no sentido do vermelho, logo as amostras ficaram mais claras com a redução do tamanho das partículas, embora não tenha diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as amostras 20 e 38 *mesh*. Não diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre a farinha 60 *mesh* e o fundo.

Com relação ao parâmetro  $b^*$ , verificou-se diferença significativa da farinha correspondente ao fundo com as demais granulometrias e, entre as farinhas 20 e 60 *mesh*.

De acordo com dados obtidos para o  $\Delta E$  não houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as farinhas 20, 38 e 60 *mesh*. A farinha de cefalotórax fundo apresentou diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) em relação as demais farinhas.

Considerando-se todos os parâmetros de cor, pode-se concluir que a farinha correspondente ao fundo teria as características mais aceitáveis para o estudo neste trabalho (maior  $L^*$  e maior  $\Delta E$ ), no entanto, o tamanho da granulometria pode representar dois fatores antagônicos na extração usando tecnologia supercrítica: 1- fator positivo com o aumento da área de contato fluido-sólido e, 2- fator negativo com a dificuldade da retenção de partículas finas podendo promover entupimentos durante a extração. Diante disso, a granulometria de 60 *mesh* é a mais indicada para o estudo em questão.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DO CEFALOTÓRAX E DA FARINHA DE CEFALOTORAX DE CAMARÃO

A caracterização físico-química foi feita para o cefalotórax e para a farinha de cefalotórax retida na peneira Série *Tyler 60 mesh*.

Para a escolha do material retido na peneira *60 mesh* foi considerada a quantidade retida na respectiva peneira (cerca de 25 %) e, a avaliação da cor desse material.

Cabe ressaltar que, de acordo com o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de produtos de origem animal (BRASIL, 1997), entende-se por "farinha de pescado" o subproduto obtido pela cocção de pescado ou de seus resíduos mediante o emprego de vapor, convenientemente prensado, dessecado e triturado. Para efeito de classificação consideram-se dois tipos de farinha de pescado: de 1ª qualidade ou tipo comum e de 2ª qualidade.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros, de acordo com Brasil (1997), utilizados na classificação da qualidade da farinha de pescado. Tomando como base essas informações, o produto obtido neste estudo após secagem e moagem, denominado de farinha de cefalotórax não poderá ser classificado como "farinha de pescado", pois, em relação ao teor de cloretos (39,97 %) o valor obtido para a farinha de cefalotórax está bem acima do permitido pela legislação (máximo 10%), embora esteja dentro dos valores estabelecidos para proteína, teor de água e lipídeos. Esses resultados indicam a possibilidade de utilização da farinha de cefalotórax como um possível aditivo sabor de camarão numa grande variedade alimentos, como sopas, molhos, massa para empanados, etc.

**Tabela 6** Parâmetros de acordo com Brasil (1997) para farinha de pescado para consumo humano

Tipo da Farinha de Pescado	%				
	Proteína	Teor de Água	Lipídeos	Cloretos	Areia
1ª qualidade	Mín. 60	Máx. 10	Máx. 8	Máx. 10	Máx. 2
2ª qualidade	Mín. 40	Máx. 10	Máx. 10	Máx. 10	Máx. 3



Na Tabela 7 são apresentados os valores médios, com os respectivos desvios padrão, da composição físico-química do cefalotórax e da farinha de cefalotórax 60 mesh.

O teor de água do cefalotórax está de acordo com o valor encontrado por Vieira (2003) de 50,20%, para o cefalotórax salgado e frito de *Macrobrachium amazonicum*.

O teor de água da farinha de cefalotórax de 8,75% está de acordo com resultado encontrado por Assunção e Pena (2007) de 8,28% para a farinha de cefalotórax de *Penaeus subtilis*, e também, com 7,04 % obtido por Sena e Nunes (2006) para a espécie *Penaeus vannamei*.

A quantidade de proteína no cefalotórax, cerca de 26 %, foi mais que 70% superior aos 15,84 % verificados por Caúla (2003) para a mesma espécie, e também está acima dos 18,78 % para a espécie *Penaeus brasiliensis* obtidos por Pedroza e Cozzolino (2001).

O conteúdo de proteína bruta encontrado na farinha de cefalotórax de 54,56% foi muito superior ao encontrado por diversos autores. Castro e Pagani (2004) após secagem de cefalotórax da espécie *Litopenaeus vannamei* nas temperaturas de 50, 60 e 70°C encontraram os valores de 39,7, 37,0 e 35,9 %, respectivamente, para camarão originário também de carcinicultura. Sena e Nunes (2006) para a espécie *Penaeus vannamei* encontraram valor de 46,09 %. Guimarães et al (2008), Guilherme, Cavalheiro e Souza (2007) sem citar a espécie encontraram 39,45 e 39,50 % respectivamente.

**Tabela 7** Caracterização física e físico-química do cefalotórax e da farinha de cefalotórax 60 mesh

PARÂMETROS	CEFALOTÓRAX <i>IN NATURA</i> *	FARINHA DE CEFALOTÓRAX**
Teor de água (%)	50,84 ± 0,2	8,75 ± 0,2
Proteína bruta (%)	26,25 ± 1,2	54,56 ± 2,8
Lípídeos totais (%)	1,59 ± 0,0	6,54 ± 0,0
Cinzas (%)	17,90 ± 0,2	28,10 ± 0,2
<b>Aw</b>	0,79 ± 0,0	0,58 ± 0,0
<b>Cloretos (%)</b>	18,03 ± 0,0	39,97 ± 0,0

Médias e seus desvios padrões. Análises realizadas em triplicata \*(b.u.) \*\* (b.s.)

O conteúdo de lipídeos totais da farinha de cefalotórax de 6,50 % é elevado em relação ao cefalotórax (1,59 %), em virtude da retirada parcial de água na matriz sólida no processo de desidratação que ocorre durante a secagem. Caúla (2003) para a mesma espécie de camarão (*Litopenaeus vannamei*) encontrou valores de 3,7%. Castro e Pagani (2004) após secagem de cefalotórax nas temperaturas de 50, 60 e 70°C encontraram teores de lipídeo para a espécie *Litopenaeus vannamei* de 0,92, 0,71 e 0,66%, respectivamente. Assunção (2006) obteve 0,94% para o teor de lipídeo da farinha de cefalotórax da espécie *Penaeus subtilis*.

Segundo Leningher, Nelson, e Cox (1995), os lipídeos podem fornecer componentes essenciais (ácidos graxos) na dieta humana, logo, o teor de lipídeos encontrado na farinha de cefalotórax em torno de 6 % pode estabelecer características favoráveis ao produto.

O conteúdo de cinzas de 17,90 % encontrado no cefalotórax foi superior aos 1,5 % encontrados por Furuya et al (2006) para a espécie capturada, *Macrobrachium amazonicum*, indicando a presença considerável de minerais na espécie estudada neste trabalho.

Para a farinha de cefalotórax, o conteúdo de cinzas encontrado de 28,10 % representa mais que o dobro dos valores obtidos por Castro e Pagani (2004) para o cefalotórax da mesma espécie, cujo valor médio foi de 13,5 %. Guilherme, Cavalheiro e Souza (2007), para espécie não citada, encontraram 12,5 % para farinha de cefalotórax. O teor de cinzas encontrado por Vieira (2003) de 15,84 % também está muito abaixo do encontrado neste estudo. Assunção e Pena encontraram valores de 22,01 % para farinha de cefalotórax da espécie *Penaeus subtilis*. Mais uma vez, os resultados indicam uma quantidade considerável de resíduo mineral fixo, o que pode ter sido ressaltado ainda mais pelo cozimento do camarão em salmoura.

Segundo Adams e Moss (1997), atividade de água superior a 0,90 permite o crescimento de bactérias, valores superiores a 0,80 permitem o crescimento de fungos em geral e superiores a 0,61 permitem o crescimento de fungos xerófilos. De acordo com esta informação, o cefalotórax com atividade de água igual a 0,79, está susceptível a deterioração microbiana o que não deve ocorrer com a farinha de cefalotórax que teve atividade de água igual a 0,58, indicando estabilidade do produto, pois este valor encontra-se abaixo do valor da atividade de água crítica (0,60).

Segundo Tacon (1993), os resíduos de pescados são considerados uma boa fonte de vários minerais, incluindo, cálcio, fósforo, magnésio, ferro, potássio, zinco. Os resultados dos minerais encontrados na farinha do cefalotórax são mostrados na Tabela 8. Os minerais escolhidos foram os macrominerais (minerais exigidos em maiores quantidades pelo organismo animal).

**Tabela 8** Análise de minerais na farinha de cefalotórax 60 *mesh*

<b>Minerais (mg/100g) na farinha de cefalotórax 60 mesh</b>				
<b>Sódio</b>	<b>Potássio</b>	<b>Cálcio</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Fósforo</b>
25,25 ± 9,08	5,75 ± 2,33	2,33 ± 0,01	0,06 ± 0,01	4,75 ± 0,13

*Médias e seus desvios padrões. As análises foram realizadas em triplicata*

De acordo com a composição mineral encontrada na farinha de cefalotórax, esta apresentou elevado conteúdo de sódio em relação aos demais minerais estudados. Tal resultado era esperado, pois, o camarão sofreu processo de cocção com adição de sal. Em relação aos demais minerais, houve um aumento na seqüência de magnésio (0,06 %), cálcio (2,33 %), fósforo (4,75 %) e potássio (5,55 %). A presença de 2,3 % de cálcio e de quase 5 % de fósforo pode representar um indicativo de funcionalidade do produto, pois, estes dois elementos dependem um do outro para ser absorvidos pelo organismo humano.

A literatura é escassa quanto à informação de minerais no cefalotórax de camarão, no entanto, Pedrosa e Cozzolino (2001) analisaram alguns microminerais - zinco, ferro e cobre- presente no camarão (*Penaeus brasiliensis*) e obtiveram 0,46, 1,16 e 0,19, respectivamente.

#### 4.5 EXTRATO DE CAMARÃO USANDO TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA

A Tabela 9 apresenta os rendimentos médios dos extratos de camarão nas condições operacionais usadas neste trabalho, com tecnologia supercrítica a partir da farinha de cefalotórax 60 *mesh*. Os experimentos foram feitos em duplicata, para garantir quantidade de extrato suficiente para ser analisado.

**Tabela 9** Rendimento dos extratos de camarão usando extração supercrítica

ENSAIO	ETANOL (% massa)	T (°C)	PRESSÃO (bar)	RENDIMENTO MÉDIO (%)	RENDIMENTO TOTAL (%)
1	20	40	150	3,28	4,3 ± 0,3 <sup>a</sup>
			200	0,74	
			250	0,20	
			300	0,07	
2	20	50	150	1,81	5,2 ± 0,8 <sup>a</sup>
			200	2,61	
			250	0,39	
			300	0,38	
3	0	40	150	1,03	3,4 ± 0,1 <sup>b</sup>
			200	1,52	
			250	0,64	
			300	0,23	
4	0	50	150	1,70	3,7 ± 0,1 <sup>b</sup>
			200	1,32	
			250	0,47	
			300	0,25	

#### 4.5.1 Efeito do etanol como co-solvente

Observa-se que o rendimento total das extrações foi maior na presença do etanol, atuando como co-solvente, onde se obteve o maior resultado de 5,2 % e, na ausência do etanol, alcançou-se um rendimento máximo de 3,7%.

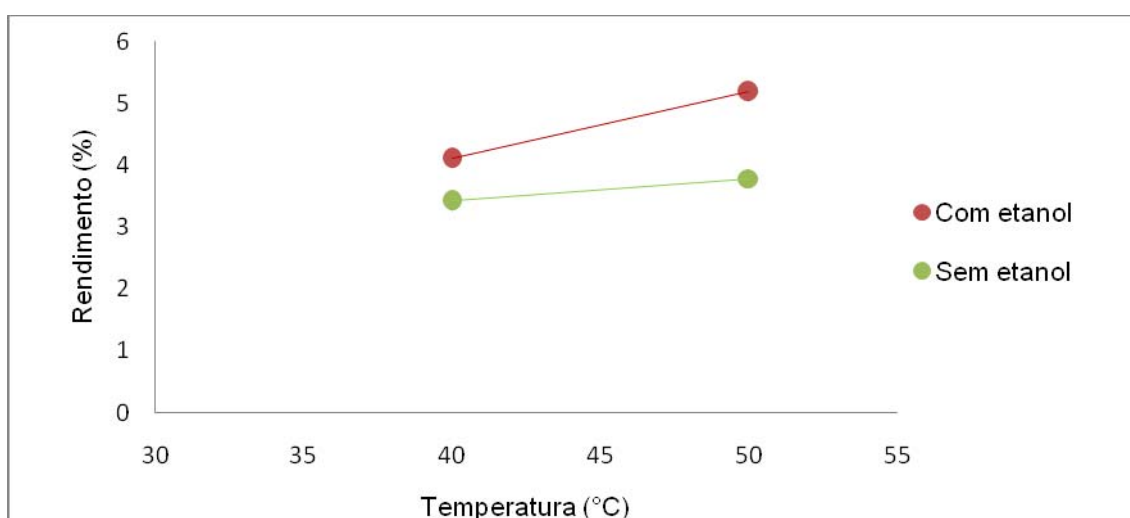
Este resultado se justifica devido à polaridade do solvente e co-solvente utilizados nos experimentos. O etanol é polar e o CO<sub>2</sub> é apolar, logo o etanol extrai componentes que o CO<sub>2</sub> não conseguiria extrair da farinha de cefalotórax quando utilizado isoladamente. A análise estatística confirma que os resultados de 5,2 e 3,7 % são significativamente diferentes com  $p \leq 0,05$ . O mesmo comportamento é observado para os outros rendimentos encontrados (4,3 e 3,4 %).

Portanto, o uso de etanol como co-solvente favoreceu o aumento do rendimento de extrato de camarão usando a tecnologia supercrítica dentro dos parâmetros avaliados neste trabalho.

#### 4.5.2 Efeito da temperatura

A Figura 10 apresenta o comportamento do rendimento com a variação da temperatura. Nota-se que, embora ocorra um aumento do rendimento quando a temperatura passa de 40 para 50 °C, tem-se que a diferença não é significativa ( $p \leq 0,05$ ). Os resultados mostram um aumento no rendimento de 4,3 para 5,2 %, na presença de etanol, e um aumento de 3,4 a 3,7 %, na ausência de etanol.

O poder de solvatação de uma substância em geral, é proporcional à sua densidade. Considerando-se a condição máxima de pressão usada, 300 bar, o valor da densidade é cerca de 850 Kg/m<sup>3</sup> a 50 °C e, cerca de 900 kg/m<sup>3</sup> a 40°C. Pode-se concluir que esta variação na densidade não é suficiente para alterar o poder de solvatação do CO<sub>2</sub> puro. Na presença do co-solvente, embora não se conheça os valores das densidades para a mistura (etanol + CO<sub>2</sub>), observa-se o mesmo comportamento.



**Figura 10** Comportamento do rendimento com relação à variação da temperatura

### 4.5.3 Efeito da pressão

A Tabela 10 apresenta as frações das extrações identificados nos tratamentos estudados para a mesma pressão.

Considerando-se as duas condições de temperatura (40 e 50 °C) e presença ou não de co-solvente, verifica-se que a maior taxa de extração ocorre nas primeiras coletas de extrato, a 150 e 200 bar, ou ainda dentro dos primeiros 60 minutos de extração, visto que, a cada 30 minutos a pressão era aumentada.

**Tabela 10** Frações do extrato de camarão variando-se a pressão

Condição experimental	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
40°C, com etanol	3,28 <sup>a</sup>	0,74 <sup>a</sup>	0,20 <sup>a</sup>	0,07 <sup>a</sup>
50°C, com etanol	1,81 <sup>b</sup>	2,61 <sup>b</sup>	0,39 <sup>a</sup>	0,38 <sup>a</sup>
40°C, sem etanol	1,03 <sup>b</sup>	1,52 <sup>a</sup>	0,64 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>
50°C, sem etanol	1,70 <sup>b</sup>	1,31 <sup>a</sup>	0,47 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística a 5%*

A análise estatística mostra que para os resultados obtidos na pressão de 150 bar, só houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre a condição de 40 °C usando etanol e às demais condições experimentais avaliadas.

Na pressão de 200 bar, verifica-se o que o experimento feito a 50 °C na presença de etanol, apresentou diferença significativa com relação aos demais resultados experimentais, ou seja, neste caso provavelmente a diferença entre a densidade do sistema CO<sub>2</sub> + etanol a 40 °C é significativa com relação ao valor da densidade a 50 °C, para o mesmo sistema. Logo, esse comportamento merece ser mais avaliado.

Nas pressões de 250 e 300 bar, os resultados das frações obtidas não variaram de forma significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre si. Isto, provavelmente se deve a quantidade mínima de extrato ainda existente na matriz sólida (farinha de cefalotórax) a ser extraída.

#### 4.6 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS CORRESPONDENTES AOS ÉSTERES METÁLICOS

A Tabela 11 apresenta o perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metálicos identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico para o tratamento 40 °C com etanol. As Tabelas contendo os resultados para as demais condições experimentais e seus respectivos cromatogramas encontram-se nos Apêndice B, C, D, E e F respectivamente.

Na Tabela 11 pode ser observado que não ocorre variação nas quantidades dos componentes identificados com relação à varredura da pressão utilizada (150, 200, 250 e 300 bar). Nota-se então que, embora a taxa de extração seja maior nos primeiros 60 minutos, não ocorre fracionamento em termo dos ácidos graxos do extrato, com variação da pressão e do tempo de extração. Isto comprova que as condições experimentais de extração, na faixa estudada neste trabalho, não permitiram uma variação no poder de solvatação do CO<sub>2</sub> puro ou na presença de etanol, com relação aos ácidos graxos. No entanto, existe a possibilidade de ter havido fracionamento em termo dos triacilgliceróis, mas, que neste trabalho não pode ser verificado devido ao tratamento de esterificação realizado nas amostras (extratos de camarão) antes da análise por cromatografia gasosa.

Observa-se, também, que a relação entre o percentual de ácidos graxos insaturados e saturados está em torno de 1,2 o que estabelece estabilidade do extrato de camarão.

O perfil do extrato de camarão mostra que os principais ácidos graxos são ácido linoleico (~16%), ácido palmítico (~28 %) e ácido oléico (~30 %).

**Tabela 11** Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos presentes no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol

Ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Mirístico (C14:0)	1,79	1,85	1,80	1,81
Pentadecílico(C15:0)	0,92	0,93	0,94	0,92
Palmítico (C16:0)	28,02	28,80	28,59	28,20
Palmitoléico (C16:1)	4,53	5,93	4,60	4,61
Esteárico (C18:0)	6,04	6,0418	5,33	5,12
Oléico (C18:1)	30,24	29,70	30,20	30,37
Linoléico (C18:2)	16,15	15,97	16,15	16,63
Linolênico (C18:3)	1,02	1,02	1,04	1,25
Araquídico (C20:0)	1,43	1,43	1,48	<i>nd</i>
Heneicosanoico (C21:0)	0,87	0,83	0,80	<i>nd</i>
Lignocérico (C24:0)	3,82	3,67	3,76	4,51
Σ AG monoinsaturados	34,77	35,63	34,8	34,98
Σ AG polinsaturados	17,17	16,99	17,19	17,88
Σ AG insaturados	51,94	52,62	51,99	52,86
Σ AG saturados	42,89	43,55	42,7	40,56
Não identificados	5,17	3,83	5,31	6,58
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

*nd = não detectado*

A Figura 11 mostra os resultados do perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos do extrato de camarão usando tecnologia supercrítica. As condições apresentadas são: perfil dos éteres presentes no extrato obtido a 40 °C, com etanol (a); 50°C, com etanol (b); 40 °C, sem etanol (c) e 50 °C, sem etanol (d).

De forma geral, em todos os extratos de camarão, a análise cromatográfica identificou constituintes que variaram desde o ácido mirístico (C14:0) até o ácido lignocérico (C24:0). Mais uma vez, observa-se uma predominância do ácido palmítico (16:0), com valores que variaram de 23 a 29%, ácido oléico (18:1) com

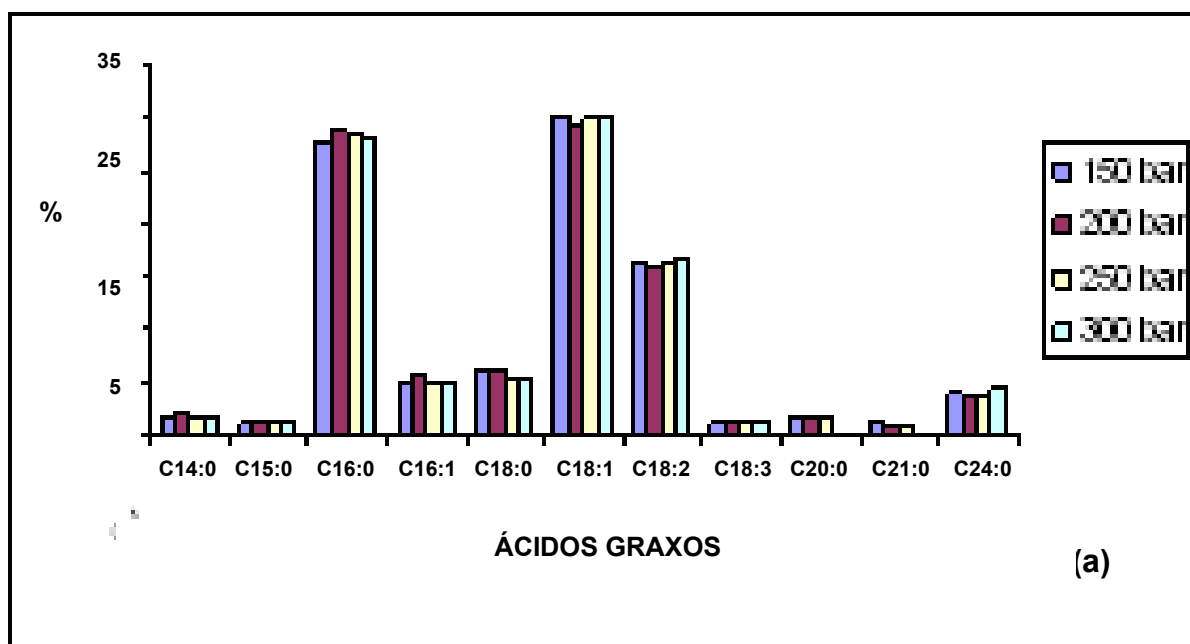


variação de 23 a 31% e ácido linoléico (18:2) com variação de 13 a 17%. Estes ésteres também foram predominantes na fração lipídica de camarões da espécie *Macrobrachium amazonicum* encontrados Furuya et al. 2006.

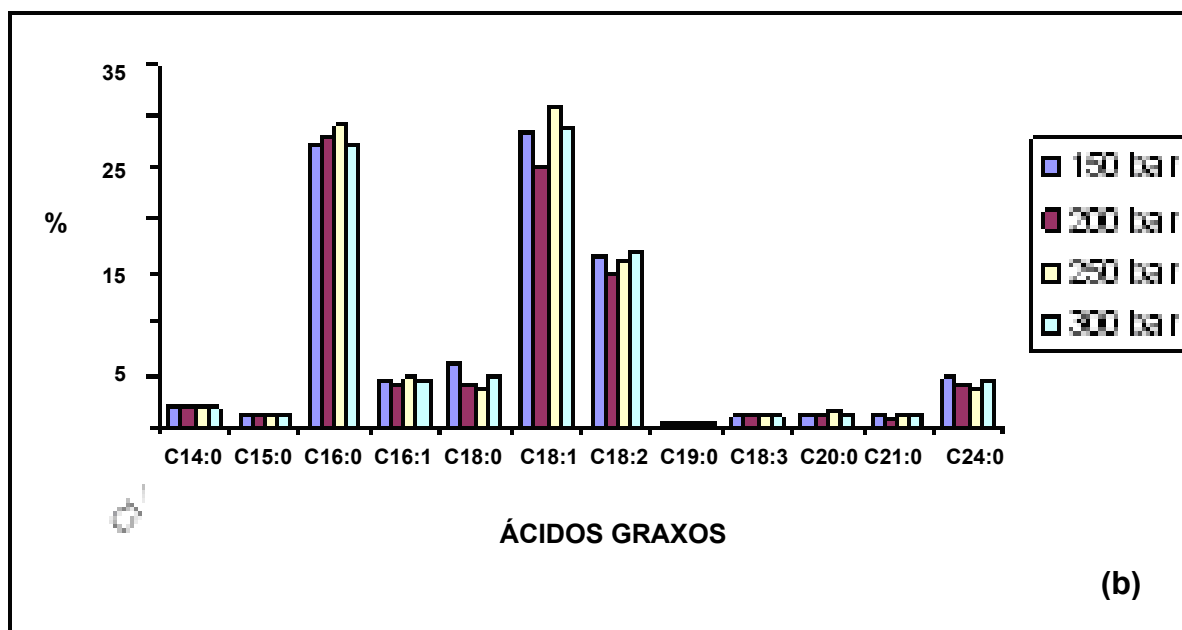
O ácido margárico (C17:0) foi encontrado apenas para as condições experimentais de extração a 40 e 50 °C, sem etanol e o ácido graxo nonadecílico (C19:0) foi encontrado para os experimentos feitos a 40 °C sem etanol e 50 °C com etanol.

Os ácidos araquídico (C20:0) e heneicosanóico (C21:0) não foram identificados no tratamento de 40 °C com etanol para a pressão 300 bar (Apêndice B).

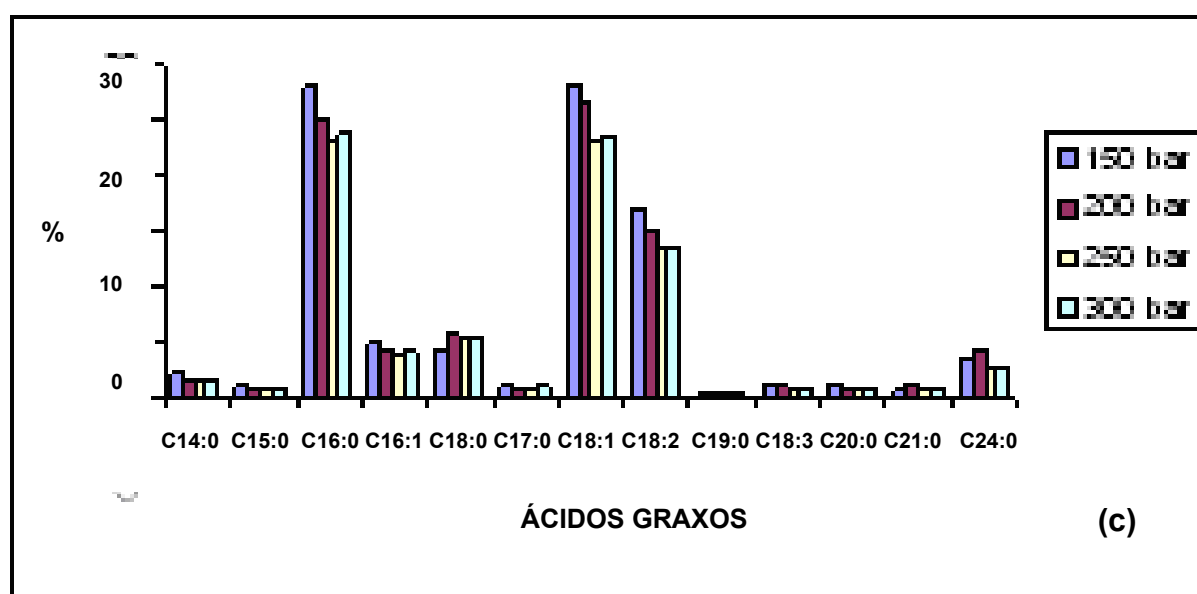
A variabilidade no comportamento no perfil de ácidos graxos encontrada em algumas condições experimentais indica uma necessidade de maiores investigações dos constituintes dos extratos de camarão da farinha de cefalotórax.



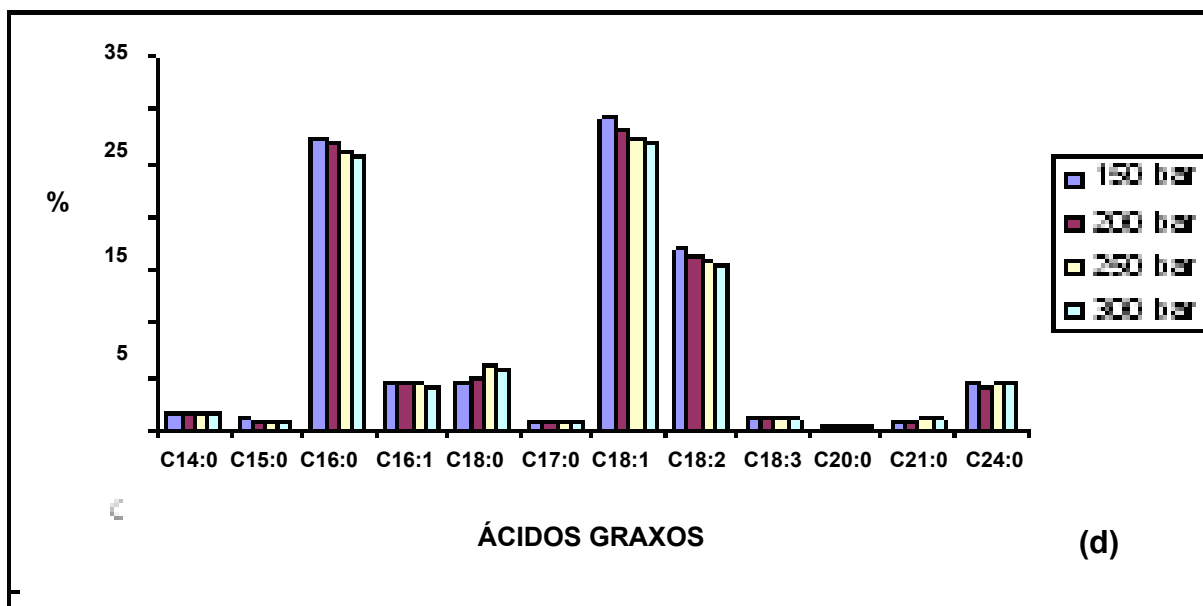
**Figura 11a** Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos do extrato obtido a 40 °C com etanol



**Figura 11b** Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos do extrato obtido a 50°C com etanol



**Figura 11c** Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos do extrato obtido 40 °C sem etanol



**Figura 11d** Perfil dos ácidos graxos correspondentes aos ésteres metílicos do extrato obtido a 50 °C sem etanol

De acordo com os dados obtidos das Figuras 11 a, 11 b, 11 c, 11 d assim como o Apêndice G no experimento 40 °C com etanol (Figura 11 a) não houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre os valores de ésteres encontrados nas pressões estudadas.

Os resultados da Figura 11 b e Apêndice G, mostram que no experimento 50 °C com etanol na pressão 150 bar, houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o ácido graxo esteárico em relação aos valores encontrados nas demais pressões. Na pressão 200 bar, houve diferença significativa para os ácidos graxos oléico, linoléico e heneicosanóico em relação aos valores verificados nas demais pressões. Na pressão 250 bar houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) para os ácidos graxos palmítico e oléico em relação aos valores verificados nas demais pressões

Para o experimento 40 °C sem etanol (Figura 11 c e Apêndice G) houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) para os ácidos graxos palmítico, oléico, linoléico e lignocérico nas pressões 250 e 300 bar em relação aos valores verificados nas demais pressões

No experimento 50 °C sem etanol (Figura 11 d e Apêndice G) houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) para os ácidos graxos palmítico, oléico e linoléico na pressão 300 bar em relação aos valores verificados nas demais pressões.

Segundo Furuya (2006), de acordo com o levantamento sobre a demanda de ácidos graxos essenciais (AGE) os camarões possuem todas as enzimas capazes de alongar e dessaturar ácidos graxos precursores das substâncias eicosapentapentaenóicas (EPA) e docosahexaenóicas (DHA) como os ácidos graxos linolênico (C18:3) e linoléico (18:2). De acordo com os valores encontrados para os ácidos linoléico (13 a 17%) e linolênico (0,2 a 1,25%) o cefalotórax do camarão marinho (*Litopenaeus vannamei*) indica que ser uma fonte de AGE.

De acordo com o *Department of Health and Social Security* (DHSS, 1984) da Inglaterra, o valor da razão entre os ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) e os ácidos graxos saturados (AGS) deve ser superior a 0,45, indicando alimentos saudáveis, especialmente em relações às doenças cardiovasculares.

As Tabelas 12, 13, 14 e 15 apresentam a quantidade total de ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão nas condições estudadas neste trabalho.

**Tabela 12** Quantidade total de ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 40 °C com etanol

Constituinte	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Σ AG monoinsaturados	34,77	35,63	34,8	34,98
Σ AG poliinsaturados	17,17	16,99	17,19	17,88
Σ AG insaturados	51,94	52,62	51,99	52,86
Σ AG saturados	42,89	43,55	42,7	40,56
AGPI/AGS	0,40	0,39	0,40	0,44

**Tabela 13** Quantidade total de ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 50 °C com etanol

Constituinte	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Σ AG monoinsaturados	33,01	29,36	35,81	33,34
Σ AG poliinsaturados	17,49	15,83	17,25	17,96
Σ AG insaturados	50,5	45,19	53,06	51,30
Σ AG saturados	43,2	40,76	41,83	41,16
AGPI/AGS	0,40	0,39	0,41	0,44

**Tabela 14** Quantidade total de ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 40 °C sem etanol

Constituinte	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Σ AG monoinsaturados	33,33	30,73	34,18	30,57
Σ AG poliinsaturados	18,28	16,19	17,48	17,67
Σ AG insaturados	51,61	46,92	51,66	48,24
Σ AG saturados	42,05	40,45	36,15	37,37
AGPI/AGS	0,43	0,40	0,48	0,47

**Tabela 15** Quantidade total de ésteres monoinsaturados, poliinsaturados, insaturados e saturados dos extratos de camarão a 50 °C sem etanol

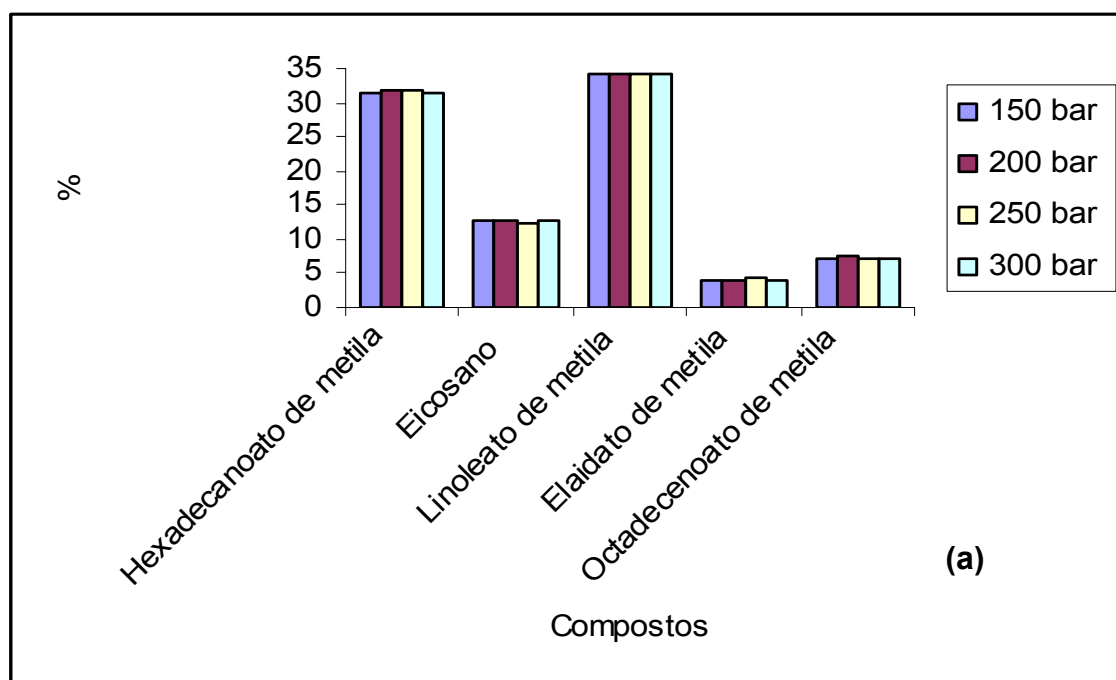
Constituinte	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Σ AG monoinsaturados	33,82	32,49	31,81	31,33
Σ AG poliinsaturados	18,31	17,47	16,86	16,53
Σ AG insaturados	52,13	49,96	48,67	47,86
Σ AG saturados	41,06	40,36	41,38	40,32
AGPI/AGS	0,45	0,43	0,41	0,41

Os resultados das Tabelas 12, 13, 14 e 15 mostram grande parte dos valores encontrados para a razão AGPI/AGS são inferiores aos valores determinados pelo Department of Health and Social Security (DHSS, 1984). As exceções são; no experimento 40 °C sem etanol nas pressões 250 e 300 bar (0,48 e 0,47 respectivamente). Furuya et al. (2006) encontraram o valor de 1,60 para camarão da espécie *Macrobrachium amazonicum*. Os resultados indicam que a razão alimentar pode ser um dos fatores a contribuir fortemente para uma melhor adequação das razões de AGPI/AGS, incluindo-se os ácidos precursores dos ômega 3 e 6.

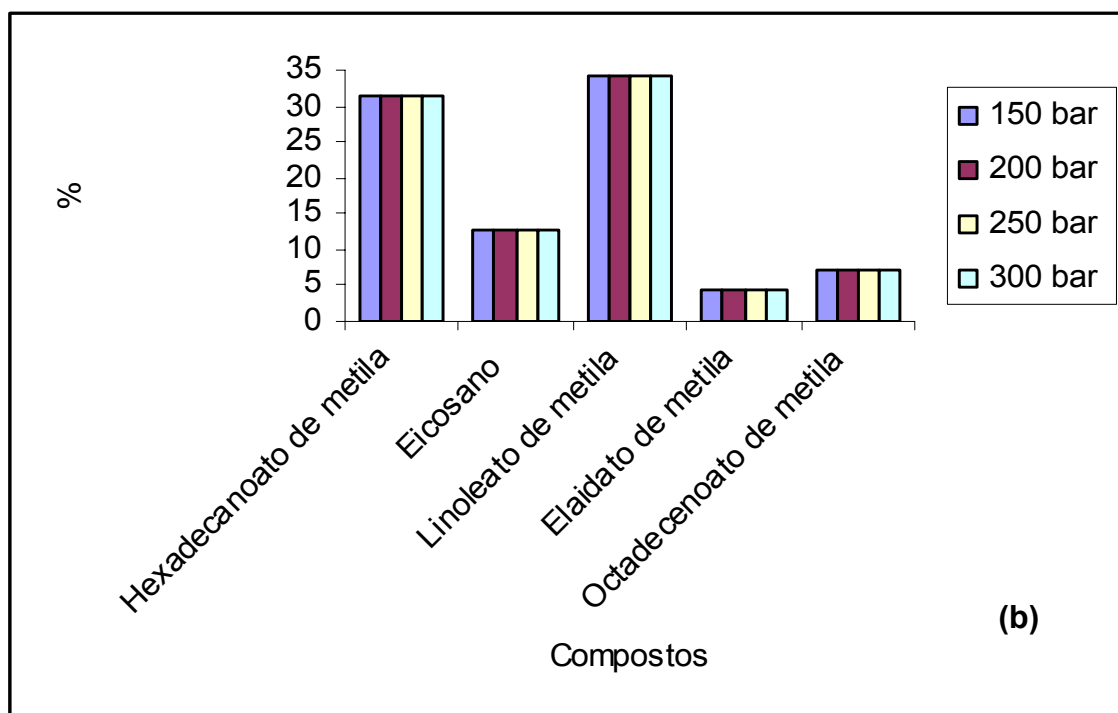
#### 4.7 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES AROMÁTICOS

As Figuras 12a, 12b, 12c 12d apresentam os principais compostos identificados em todos os extratos de camarão obtidos a 40 °C, com etanol (a); 50°C, com etanol (b); 40 °C, sem etanol (c); e 50 °C, sem etanol (d), todos acima de 4%, a

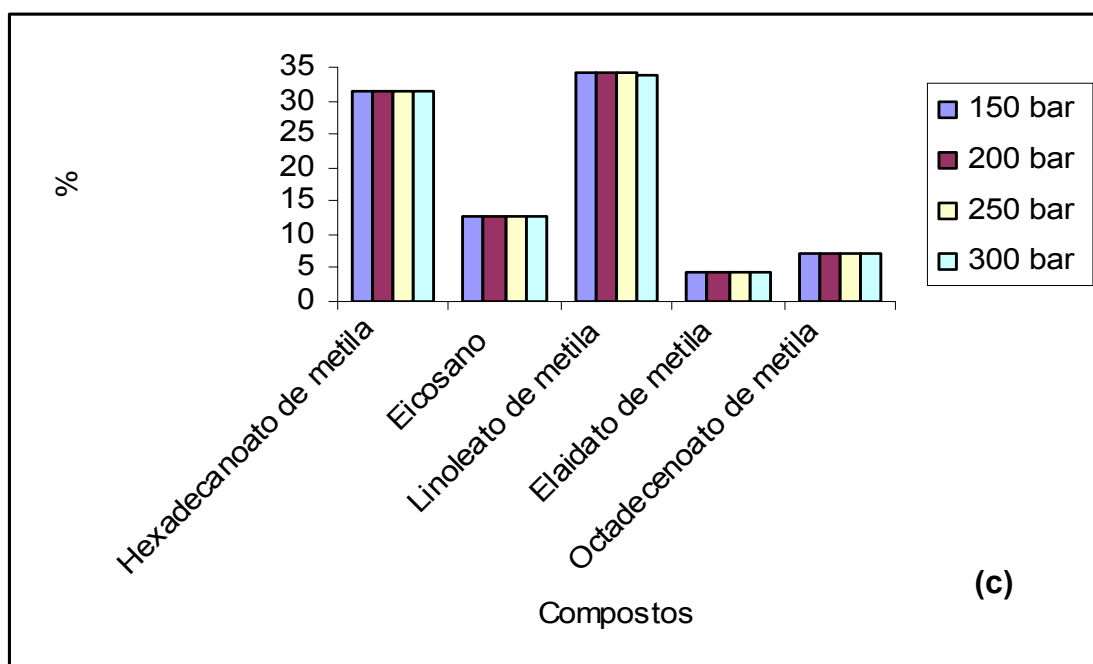
cada pressão. Os componentes são hexadecanoato de metila, eicosano, linoleato de metila, elaidato de metila e octadecenoato de metila. Fica bem evidente que a variação da pressão e das demais condições operacionais não proporcionaram fracionamento dos componentes identificados.



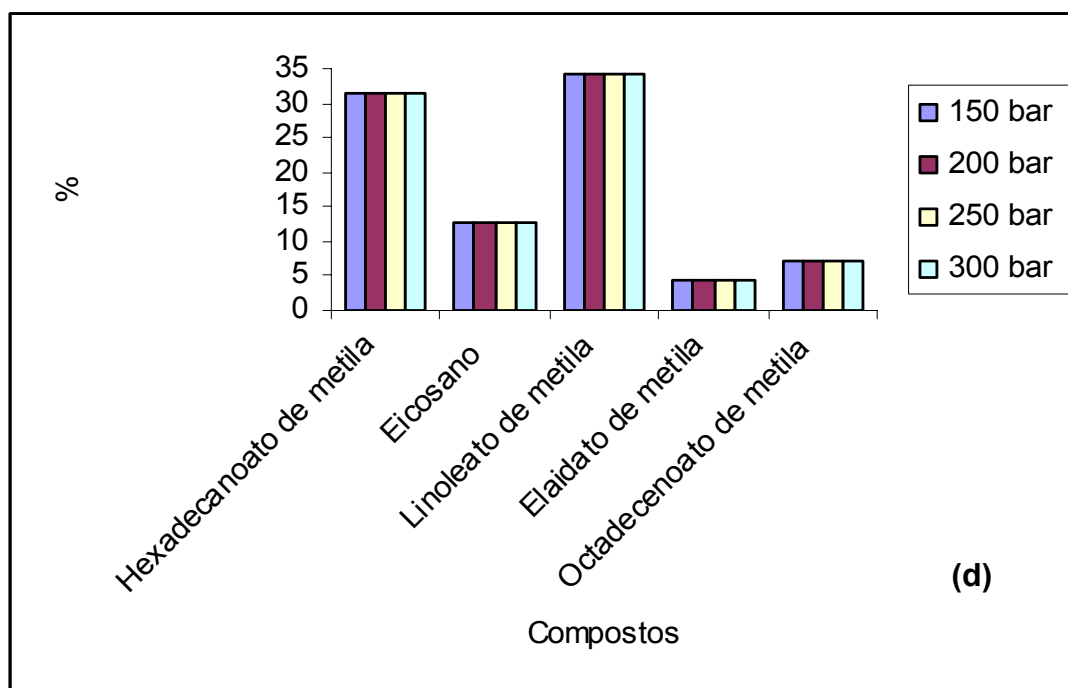
**Figura 12a** Principais compostos aromáticos identificados no extrato obtido a 40 °C com etanol



**Figura 12b** Principais compostos aromáticos identificados no extrato obtido a 50 °C com etanol



**Figura 12c** Principais compostos aromáticos identificados no extrato obtido a 40 °C sem etanol



**Figura 12d** Principais compostos aromáticos identificados no extrato obtido a 50 °C sem etanol.

A Tabela 16 mostra os valores encontrados para os componentes identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico para o experimento feito a 40 °C com etanol, de acordo com metodologia de análise cromatográfica gasosa para compostos aromáticos. Em virtude, do comportamento verificado na Figura 12, os demais resultados e respectivos cromatogramas encontram-se nos Apêndices H e I.

Os resultados mostram a predominância do linoleato de metila, 34 %, seguido do hexadecanoato de metila, 31 %, eicosano e 12%; octadecenoato de metila, 7%.

Verifica-se que não houve variação dos resultados em relação às pressões (150, 200, 250 e 300 bar), e de acordo com análise estatística, comprovou-se que estes valores realmente não apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ). O mesmo comportamento foi verificado nas outras condições experimentais de extração supercrítica (ver Apêndice I).



**Tabela 16** Resultado da análise os compostos aromáticos identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol

Compostos	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Miristato de metila	1,44	1,45	1,47	1,48
Octadecano	0,98	0,87	0,97	0,94
Palmitoleato de metila	2,91	2,54	2,64	2,6
Hexadecanoato de metila	31,39	31,94	31,78	31,45
Heptadecanoato de metila	1,57	1,37	1,45	1,53
Eicosano	12,74	12,79	12,51	12,8
Linoleato de metila	34,03	34,02	34,08	34,15
Elaidato de metila	4,13	4,09	4,22	4,13
Octadecenoato de metila	7,14	7,44	7,08	7,19
Octadecanoato de metila	1,00	1,04	1,10	1,02
Docosano	1,29	1,31	1,30	1,27
Tetracosano	1,38	1,14	1,40	1,44
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Os compostos hexadecanoato de metila, octadecanoato de metila e octadecenoato de metila também foram encontrados por Mandeville, Yaylayan e Simpson (1992) quando analisaram por CG/EM os compostos aromáticos das amostras de camarão cozido (sem citar espécie).

Não foi encontrado bromofenóis dentre os compostos identificados no extrato de camarão. Tal resultado suporta a hipótese de que esses compostos são derivados da dieta natural, o que, provavelmente, pode ser explicado pelos diferentes hábitos alimentares das espécies de camarão marinho e ainda influenciado pela alimentação de camarão cultivado.

A adição de bromofenóis à dieta de camarões cultivados poderia ser um recurso para modificar o aroma e melhorando sua qualidade sensorial.

## 4.8 CAROTENÓIDES TOTAIS

### 4.8.1 Carotenos totais no cefalotórax do camarão (*Litopenaeus vannamei*)

A Tabela 17 mostra o resultado da análise dos carotenóides no cefalotórax (extraído segundo metodologia Ogawa et al., 2007 modificada) e na farinha de cefalotórax de granulometria de 60 *mesh* submetida à extração supercrítica.

Nos experimentos com CO<sub>2</sub> supercrítico, o cálculo da concentração de carotenóides no cefalotórax foi feito com base nos resultados das análises feitas no extrato de camarão (ver apêndice Q).

**Tabela 17** Carotenóides totais na farinha de cefalotórax e no cefalotórax

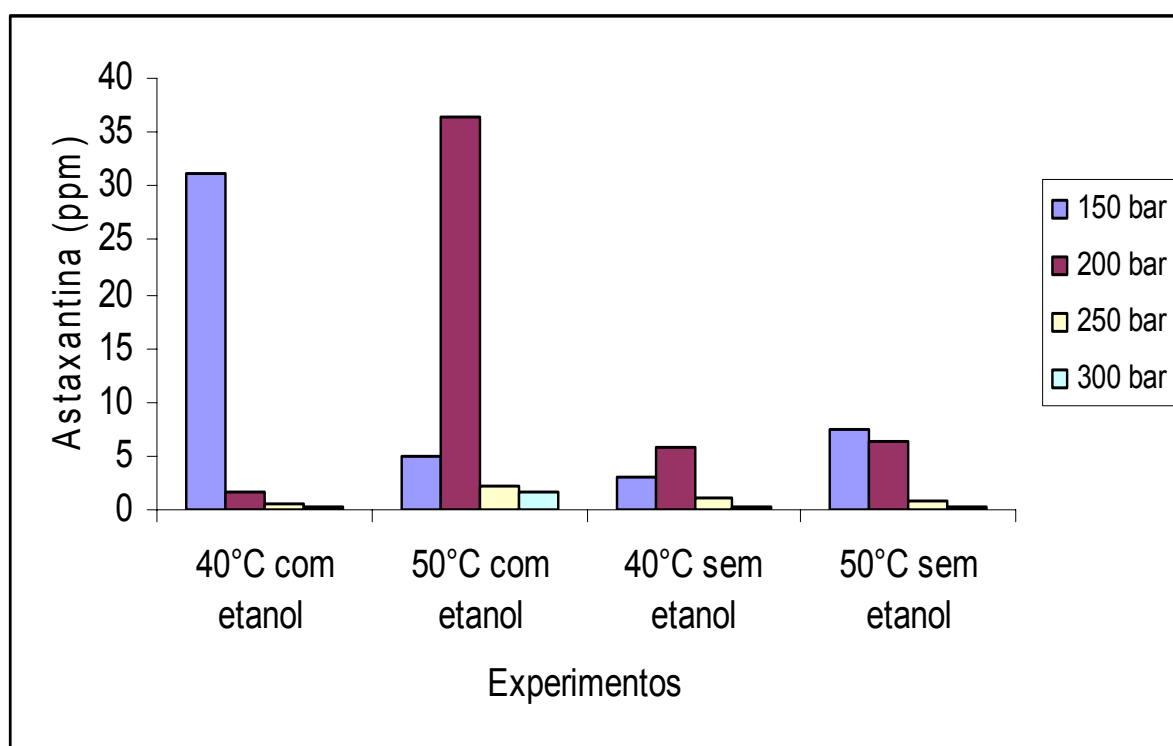
Experimentos	CAROTENOS					Total
	(ppm)	150	200	250	300	
40 °C, com	astaxantina	31,04	1,68	0,49	0,29	<b>33,50</b>
etanol	β-caroteno	25,15	1,36	0,40	0,23	<b>27,14</b>
50 °C, com	astaxantina	4,87	36,35	2,15	1,76	<b>45,13</b>
etanol	β -caroteno	3,94	29,45	1,74	1,43	<b>36,56</b>
40 °C, sem	astaxantina	3,01	5,85	1,20	0,30	<b>10,36</b>
etanol	β -caroteno	2,44	4,74	0,95	0,24	<b>8,37</b>
50 °C, sem	astaxantina	7,56	6,44	0,90	0,39	<b>15,30</b>
etanol	β -caroteno	6,07	5,33	0,73	0,31	<b>12,44</b>
<b>Cefalotórax</b>	astaxantina					<b>5,94</b>
<b><i>in natura</i></b>	β -caroteno					<b>4,81</b>
<b>OGAWA et al</b>	astaxantina					<b>21,4</b>
<b>(2007)</b>	β -caroteno					<b>15,8</b>

Os resultados da análise quantitativa mostram que a astaxantina aparece sempre em maior quantidade com relação ao β -caroteno para todas as condições experimentais avaliadas neste trabalho. Este comportamento também foi observado no extrato obtido do cefalotórax. Ogawa et al (2007) estudando o teor de

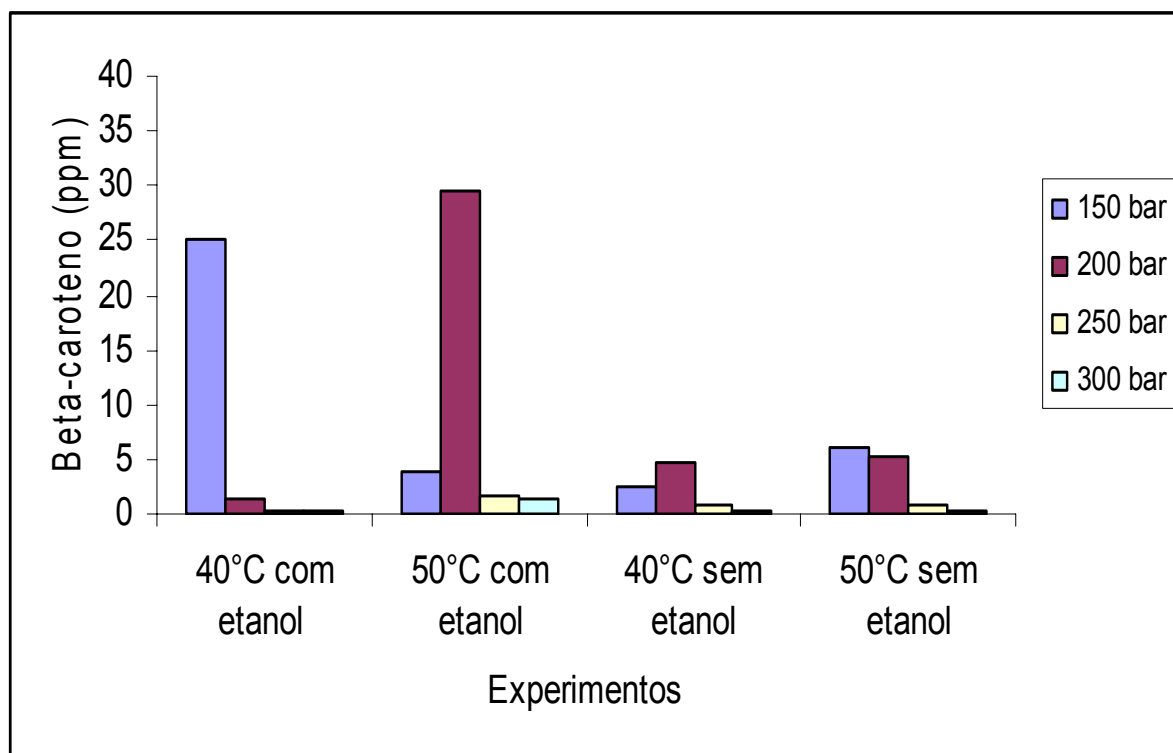
carotenóides no cefalotórax de camarão marinho (*Litopenaeus vannamei*) também encontrou maior quantidade de astaxantina em relação ao beta-caroteno.

Os valores encontrados por Ogawa et al (2007) para a astaxantina e beta-caroteno de 21,4 e 15,8 ppm, respectivamente foram superiores aos obtidos neste trabalho (5,94 e 4,81 ppm), isto provavelmente se deve a modificação implantada no método, como a quantidade de matéria prima e de solvente, pois, os experimentos feitos com tecnologia supercrítica mostram valores superiores dessas concentrações.

O comportamento das variações nas concentrações dos carotenóides pode ser melhor observado nas Figuras 13a astaxantina e 13 b (beta-caroteno).



**Figura 13a** Concentração de astaxantina na farinha de cefalotórax usando tecnologia supercrítica



**Figura 13b** Concentração de beta-caroteno (b) na farinha de cefalotórax usando tecnologia supercrítica

Observa-se que ocorre um comportamento semelhante entre os resultados encontrados para a astaxantina (Figura 13a) e beta-caroteno (Figura 13b), a cada variação de pressão.

A condição que proporciona as maiores concentrações dos carotenóides é 50 °C, com etanol chegando a valores de 45 ppm para a astaxantina e 36 ppm para o beta-caroteno. Nesse mesmo experimento, nota-se que na pressão de 200 bar, a 60 minutos de extração, tem-se o maior ponto de concentração desses carotenóides, 36 ppm de astaxantina e 29 ppm de carotenóides. Logo, em se tratando de carotenóides, ocorre um fracionamento durante o percurso da extração.

O experimento feito a 40 °C, também usando etanol, aparece em seguida com 33 ppm de astaxantina e 27 ppm para o beta-caroteno. No entanto, a maior concentração dos carotenóides ocorre a 150 bar durante os primeiros 30 minutos.

Os resultados obtidos nos experimentos sem o uso do etanol como co-solvente, apresentaram concentrações inferiores até mesmo para àquelas obtidas

por Ogawa et al (2007). Portanto, comprovando a necessidade do uso do etanol como co-solvente na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

A Tabela 18 apresenta uma análise estatística aplicada a todos os resultados dos carotenóides obtidos nos experimentos feitos com tecnologia supercrítica.

**Tabela 18** Análise estatística das concentrações de carotenóides no cefalotórax

<b>PRESSÃO(bar)</b>	<b>ASTAXANTINA (ppm)</b>	<b>β-CAROTENO (ppm)</b>
<b>40 °C com etanol</b>		
150	31,04 <sup>b</sup>	25,15 <sup>b</sup>
200	1,68 <sup>a</sup>	1,36 <sup>a</sup>
250	0,49 <sup>a</sup>	0,40 <sup>a</sup>
300	0,29 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>
<b>TOTAL</b>	<b>33,5</b>	<b>27,14</b>
<b>50 °C com etanol</b>		
150	4,87 <sup>a</sup>	3,94 <sup>a</sup>
200	36,35 <sup>b</sup>	29,45 <sup>b</sup>
250	2,15 <sup>c</sup>	1,74 <sup>c</sup>
300	1,76 <sup>c</sup>	1,43 <sup>c</sup>
<b>TOTAL</b>	<b>45,13</b>	<b>36,56</b>
<b>40 °C sem etanol</b>		
150	3,01 <sup>a</sup>	2,44 <sup>a</sup>
200	5,85 <sup>b</sup>	4,74 <sup>b</sup>
250	1,20 <sup>c</sup>	0,95 <sup>c</sup>
300	0,30 <sup>c</sup>	0,24 <sup>c</sup>
<b>TOTAL</b>	<b>10,36</b>	<b>8,37</b>
<b>50 °C sem etanol</b>		
150	7,56 <sup>a</sup>	6,07 <sup>a</sup>
200	6,44 <sup>a</sup>	5,33 <sup>a</sup>
250	0,90 <sup>b</sup>	0,73 <sup>b</sup>
300	0,39 <sup>b</sup>	0,32 <sup>b</sup>
<b>TOTAL</b>	<b>15,29</b>	<b>12,45</b>

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística a 5%*

Observa-se no experimento feito a 40 °C com etanol, há diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as concentrações de carotenos a 150 bar em relação às demais

condições de pressão. O que já havia sido observado na Figura 13. No experimento feito a 50 °C com etanol, não há diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as concentrações de carotenos a 250 e 300 bar. Comportamento que não ocorreu entre as pressões 150 e 200 bar, pois houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as pressões 150 e 200 em relação as demais. Os resultados mostram que a 40 °C, a maior taxa de extração ocorre nos primeiros 30 minutos e a 50 °C, a maior taxa ocorreu a 200 bar nos 60 minutos de extração. Nestas condições, conclui-se que a extração de carotenóides da farinha de cefalotórax pode ser finalizada nos primeiros 60 minutos.

Na ausência de etanol, têm-se menores concentrações de carotenóides. No entanto, a 40 °C, a taxa de extração é menor do que a 50 °C, comportamento que semelhante quando a extração é feita usando etanol como co-solvente.

Os espectrogramas obtidos na análise dos carotenóides dos extratos por espectrometria UV encontram-se no Apêndice L, M, N e O.

#### **4.8.2 Carotenos totais nos extratos do cefalotórax de camarão (*Litopenaeus vannamei*)**

A Tabela 19 mostra os resultados da análise dos carotenóides totais no extrato de camarão, obtido da farinha de cefalotórax de granulometria 60 *mesh* na extração supercrítica.

Observa-se que ocorre um fracionamento em termos de carotenoides totais durante a varredura da pressão em cada experimento. A concentração da astaxantina no extrato obtido nos primeiros 30 minutos de extração a 150 bar, 40 °C na presença do etanol alcança um valor de 890 ppm, diminuindo no percurso da extração chegando a 160 ppm. O mesmo comportamento é observado para o beta-caroteno, onde a concentração variou de 721 a 128 ppm, nas mesmas condições de extração.

O maior valor observado foi de 908 ppm, para a astaxantina e 736 ppm para o beta-caroteno, nos primeiros 60 minutos de extração, a 200 bar, 50 °C, com etanol. Neste experimento, as menores concentrações foram 353 e 286 ppm, para a astaxantina e beta-caroteno, respectivamente.

**Tabela 19** Concentração de carotenóides totais presentes nos extratos obtidos por extração supercrítica.

EXPERIMENTOS	CAROTENOS (ppm)	PRESSÕES (bar)			
		150	200	250	300
40 °C com etanol	astaxantina	890	315	170	160
	β-caroteno	721	255	137	128
50 °C com etanol	astaxantina	486	908	429	353
	β -caroteno	394	736	348	286
40 °C sem etanol	astaxantina	341	386	168	161
	β -caroteno	276	312	136	130
50 °C sem etanol	astaxantina	441	429	242	168
	β -caroteno	357	348	196	136

Ogawa et al (2007) encontraram uma concentração de carotenos totais de 37,62 ppm na pasta de pigmentos obtida através de cocção do cefalotórax de camarão, sendo que a astaxantina foi o pigmento mais abundante (45,5%), seguido do b-caroteno-5,6-epóxido (33,5%) e do astaceno (21,0%).

Perdigão et al (1995) estudaram a extração de carotenoides de vários crustáceos, através da maceração da matéria-prima seca em óleo de soja. Dentre todos os crustáceos analisados o aratu foi o que se apresentou com maior teor de astaxantina, 17,70 mg/100g de óleo e de coloração mais vermelha e, em ordem decrescente, foi seguido do camarão rosa, 12,66 mg/100g de óleo, camarão branco, 9,93 mg/100g, lagosta vermelha, 7,73 mg/100g de óleo, lagosta verde, 5,50 mg/100g de óleo, caranguejo-uçá, 3,15 mg/100g de óleo e por último do guaiamum com 2,11 mg/100 de óleo pigmentado.

Os valores obtidos por Ogawa et (2007) e Perdigão et al (1995) encontram-se muito abaixo (no mínimo, cinco vezes menores) dos valores encontrados nos experimentos de extração supercrítica usando o etanol como co-solvente de 90,80 mg/100g de extrato, mais uma vez comprovando que o estado supercrítico do CO<sub>2</sub> na presença de etanol contribui fortemente para a extração desse pigmento.

Embora, as maiores fontes alimentícias de carotenos sejam de origem vegetal, vale ressaltar que o produto obtido a partir do cefalotórax do camarão

cultivado, que é um resíduo da indústria de processamento de camarão, pode ser uma alternativa na obtenção de um produto de origem animal rico em carotenóides através da tecnologia supercrítica com o uso de etanol como co-solvente.



## 5 CONCLUSÕES

Os dados da cinética de secagem do cefalotórax de camarão obtidos nas temperaturas 50, 60 e 70 °C podem ser representados pela equação proposta por Page. A temperatura de 70 °C foi a que proporcionou o menor tempo de secagem, no entanto, os parâmetros qualitativos do material seco precisam ser avaliados.

O uso de etanol como co-solvente favoreceu o aumento do rendimento do extrato de camarão (*Litopenaeus vannamei*) usando a tecnologia supercrítica dentro dos parâmetros avaliados neste trabalho.

Os experimentos de extração supercrítica não proporcionaram o fracionamento dos componentes no extrato de camarão, em termos de ácidos graxos. No entanto, tem-se que os principais componentes são ácido palmítico (16:0), com valores que variaram de 23 a 29%, ácido oléico (18:1) com variação de 23 a 31% e ácido linoléico (18:2) com variação de 13 a 17%.

A metodologia utilizada para identificação dos componentes aromáticos presentes no cefalotórax do camarão (*Litopenaeus vannamei*) não detectou os bromofenóis, componentes responsáveis pelo aroma de crustáceos de origem marinha. Isto pode ser explicado provavelmente pelos diferentes hábitos alimentares que o camarão oriundo de carcinicultura possui.

Dentre os carotenóides analisados, a astaxantina é o carotenóide mais abundante no cefalotórax de camarão (*Litopenaeus vannamei*).

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico usando etanol como co-solvente proporcionou o fracionamento dos carotenóides totais presentes na farinha de cefalotórax de camarão chegando a alcançar o valor de 908 ppm para a astaxantina e 736 ppm para o beta-caroteno.

O cefalotórax de camarão, resíduo da indústria, pode ser utilizado como matéria-prima na obtenção de produtos com alto valor protéico e rico em carotenóides.

## REFERÊNCIAS

ABCC - Associação Brasileira de Criadores de Camarão (2008). Disponível em: <http://www.abcc.com.br>. Acesso em: 20 set. 2008.

ADAMS, M.R.; MOSS, M.O.O. **Microbiología de los alimentos**, Acribia, S.A., p. 44, 1997.

ALMEIDA, C. **Determinação da firmeza e cor do tomate (*Lycopersicum esculentum Mill*) visando o estabelecimento de correlações entre medidas sensoriais e físicas ao longo do tempo de maturação**. Campinas, 1995. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1995.

ANDREATTA, E. R.; SEIFFERT, W. Q.; BELTRAME, E. El cultivo de camaron em **Brasil. Panorama Acuícola**. v. 3. p. 10. 1998.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**, 16 ed., Washington, 1997.

AOCS- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official Methods of Analysis**, 5<sup>a</sup> ed., Washington, 1997.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: Teoria e prática**. 3<sup>a</sup> ed. UFV, 2004. 478p.

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

ASSUNÇÃO, A. B. **Caracterização e avaliação higroscópica de resíduo gerado no beneficiamento do camarão rosa (*Penaeus subtilis*)** 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará. Belém. 2006.

BAKER, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, 1999, n° 99 v.2 p.453-473.

BASILIO, F. F. F, OGAWA, M., PERDIGÃO, N. B., VASCONCELOS, F. C. .  
Elaboração de saborizante líquido e em pó de cabeça de camarão. In: XIII CONBEP, 2003, Porto Seguro. **Resumos...** 2003.

BEZERRA, G. A. S. ,MAIA, G. A.,FIGUEIREDO, R. W., GOMES, A. M., SOUZA FILHO, M. S. M . Influência da redução da atividade de água, adição de conservantes e branqueamento na preservação da polpa de bacuri por métodos combinados. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, jul./dez. 2004

BRANDÃO, M. C. C., MAIA, G. A., LIMA, D. P., PARENTE, J. S., CAMPELLO, C.C., NASSU, R. T. N. ,FEITOSA, T., SOUSA, P. H. M. Análise físico-química, microbiológica e sensorial de frutos de manga submetidos à desidratação osmótico-solar. **Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal** - SP, v. 25, n. 1, p. 38-41, abr. 2003.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regulamento de inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal**. Brasília, 1997.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. New York: Springer, 1994, 387p.

CAMPANA Fº, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n. 4, p. 169-173, 2001.

CANELLA, K. M. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel- Influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 13 -17, 2001.

CASTRO, A. A.; PAGANI, G. D. Cinética de secagem e composição físico-química da cabeça de camarão a diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 123-129, 2004.

CAÚLA, F.C.B. **Determinação de colesterol e avaliação nutricional de algumas espécies de pescado do Estado do Ceará.** 2003, 99p. Dissertação (Mestrado em Aqüicultura e Pesca). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2003.

Commission des Communautés Européennes.. Méthode d'analyse communautaire à utiliser pour la détermination de la teneur en acid érucique, en ce qui concerne les graines prises en charge par les organismes d'intervention. **J. Offic. Commun. Eur.** v12 p.12-18. 1977

CORRÊA, J. M. P.V.; RODRIGUES, M. P. M. C., **Noções práticas de cromatografia gás-líquida.** Ed. Lisboa. 1992. 24 p.

CORREA, N. C. F. **Estudo da cinética de extração de óleo da semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém. 1994

DAVISON, A.; ROSSEAU, E.; DUNN, B. Putative anticarcinogenic actions of carotenoids: nutritional implications. **Can J Physiol Pharmacol.** v. 71, p. 732-745,1993.

DEPARTMENT OF HEALT. Nutritional aspects of cardiovascular disease. London: H.M. Stationery Office, 1994.

EMBRAPA-Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2006.  
<http://www.cpamn.embrapa.br/pesquisa/Aquicultura/index.htm>

ERDMAN Jr., J.W.; Variable bioavailability of carotenoids from vegetables. **Am J Clin Nutr.** v. 70, p. 179-180, 1999.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de análise química.** Ed. Edgar Blucher Ltda. 6ª edição. 1997. 514p.

FERREIRA NETO, C. J.; FIGUEIRÊDO, R. M. F., QUEIROZ, A. J. M. Avaliação sensorial e da atividade de água em farinhas de mandioca temperadas. **Ciênc. Agrotec., Lavras**, v. 29, n. 4, p. 795-802, jul./ago., 2005.

FERREIRA, V. L. P. **Colorimetria em alimentos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1991. 43p.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the extraction of caroteno and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, n. 1, p. 32-47, 2000.

FRANÇA, L.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauriti flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p247-256. 1999.

FREITAS, A. S., BORGES, J.T.S., COSTA, R.K, CORNEJO, F.E.P., WILBERG, V. C. Teores de lipídeos totais, ácidos graxos e colesterol em resíduos desidratados de camarão-sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*, HELLER 1862) capturado no Estado do Rio de Janeiro. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 355-362, jul-dez. 2002.

FRIEDMAN, K. Nutricional value of proteins from different food sources: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 6 -10, 1996.

FURUYA, W. M., HAYASHI, C., DA SILVA, A. B. M., SANTOS JR, O. O., DE SOUZA, N. E., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J. V. Composição centesimal e perfil de ácidos graxos do camarão-d'água-doce. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, n. 4, p.1577-1580, 2006.

GUEDES, A. M. M. Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por Co<sub>2</sub> supercrítico. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

GUERRELHAS, A. C. B. Seed production of *Penaeus vannamei* in Brazil. IV Simpósio Centroamericano de Acuicultura. Teguci Galpa, Honduras p. 152-153. 1997.

GUIIMARAES, I. G., MIRANDA, E. C., MARTINS, G. P., LOURO, R. V., MIRANDA, C. C. Farinha de camarão em dietas para Tilápia (*Oreochromis niloticus*) **Rev. Bras. Saúde Prod.** v. 9, n. 1, p. 140-149, jan-mar, 2008

GUILHERME, R. F.; CAVALHEIRO, J. M. O.; SOUZA, P. A. S. Caracterização química e perfil aminoácido da farinha de silagem de cabeção de camarão. **Ciência Agrotécnica, Lavras**, v.31, n.3, p.793-797, mai/jun., 2007.

HOLANDA, H. D. **Hidrólise enzimática do resíduo do camarão sete-barbas (*xiphopenaeus kroyeri*) e caracterização dos subprodutos**. 2004. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2004.

HOSANG, K. **Extração de pigmentos carotenóides a partir do processamento de camarão (*Farfantepenaeus paulensis*)**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

HSIEH, Y.P.; KAREL, M. Rapid extraction and determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotenes in foods. **J. Chromatogr.**, v. 259, p. 515-518, 1983.

HUNTER, R. S.; HAROLD, R. W. **The measurement of appearance**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1981.

HUNTERLAB. **Applications note: CIE L\* a\* b\* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7.1996.

ISLAMA, M. S.; KHANB, S; TANAKA, M. Waste loading in shrimp: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. **Marine Pollution Bulletin** n. 49, p. 103-110, 2004.

JEFFREY, G. H., BASSET, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., **VOGUEL-Análise química quantitativa**. 5ª Ed. JC Editora, 1992. 671p.

LEHNINGER,A.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios da Bioquímica**. Ed. Savier 4ª edição. 2000

LOPES, T.G.G. **Efeito sinérgico da radiação gama e da refrigeração na conservação do camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba. 2006

LOPES, A. S. **Pitanga e acerola: estudo de processamento, estabilidade e formulação de néctar misto**. 2005. (Tese) Doutorado em Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. High pressure vapor-liquid equilibria of palm fatty acids distillates-carbon dioxide system. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n. 4. Campinas. P. 354-360, dez. 1997.

MANDEVILLE, S. YAYLAYAN, V. SIMPSON, B. GC/MS Analysis of flavor-active compounds in cooked commercial shrimp waste. **J. Agric. Food. Chem.** v. 40 p. 1275-1279. 1992.

MOREIRA. E. A. M.; SHAMI, N. J. I. E. Licopeno como agente antioxidante. **Rev Nutr.** v. 17, p. 227-236, 2004.

MOURA, S. C. S. R.; BERBARI, S. A.; GERMER, S. P. M.; ALMEIDA, M. E. M.; D. A. FEFIM. Determinação da vida-de-prateleira de maçã-passa por testes acelerados. V. 27, n. 1, p. 141-148, jan-mar, 2007.

NOGUEIRA, W. M. **Utilização de resíduos de Piramutaba (*Brachyplatystoma vaillantii*) para obtenção de surimi utilizado na elaboração de salsicha sabor camarão**. 2006. Relatório apresentado ao Curso de Engenharia de Pesca-Instituto Sócio Ambiental e dos Recursos Hídricos, Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém. 2006

OGAWA, M., MAIA, E. L., FERNANDES, A. C., NUNES, M. L., OLIVEIRA, M. E. B, FREITAS, S. T. Resíduos do beneficiamento do camarão cultivado: obtenção de pigmentos carotenóides. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 2, p.333-337, abr.-jun. 2007.

PAGE, C. **Factors influencing the maximum rates of drying shelled corn in layer**. West Lafayette, Department of the Agricultural Engineering. Purdue University 1949.

PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v. 21, n. 2, p-154-157, mai-ago, 2001.

PERDIGÃO, N. B., VASCONCELOS, F. C., CINTRA, I. H. A. OGAWA, M.. Extração de carotenóides de carapaças de crustáceos em óleo. **Bol. Técn. Cient. CEPENE**, Tamandaré, v. 3, n. 1, p. 231-241, 1995.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 1-37. 1997.

ROCHA, M. M. R. M; NUNES. M. L. FIOREZE, R. **Composição química da porção muscular e da farinha de resíduos do camarão marinho *Pnaeus vannamei***. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 1998, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 1998. v. 2, p.1166-1169.

RODRIGUES, C. A. **Aproveitamento da casca do camarão**. In: I WORKSHOP BRASILEIRO EM APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DO PESCADO. Universidade Vale do Itajaí, 2003.

RODRIGUES, M. L. MOURA, O. M., LIMA, S. L. Determinação da energia metabolizável de alguns alimentos para rã-touro. **B. Inst. Pesca**. V. 30 n. 2 p-147-154, 2004

ROUSEFF, R.L. High performance liquid chromatographic separation and spectral characterization of pigments in turmeric and annatto. **J. Food Sci.**, v. 53, p. 1823-1826, 1988.

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



SAHIDI, F.; SYNOWIECKI, J. Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. **Journal Agriculture Food Chemistry**, n. 39, p.1527-1532. 1991

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 2ª Ed., Wiley Series, 1989. p. 622.

SANJFRONTOVÁ, M.; SOVOVÁ, H.; OPLETAL, L.; BARTLOVÁ, M. Near-critical extraction of beta-sitosterol and scopoletin from stinging nettle roots. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 35, p. 111-118. 2005.

SANTOS, O. V. **Desenvolvimento de barras de alto teor protéico a partir da castanha-do-brasil**2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará. Belém. 2008.

SANTOS, S. D. **Extração de pigmentos carotenóides de resíduos de processamento de camarão branco *Litopenaeus vannamei* utilizando autólise proteolítica**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2006.

SCOTTER, M.J.; THORPE, S.A.; REYNOLDS, S.L.; WILSON, L.A. & STRUTT, P.R. Characterisation of the principal colouring components of annatto using high performance liquid chromatography with photodiode-array detection. **Food Add. Contam.**, v. 11, p. 301-315, 1994.

SEIBEL, N. F.; SOUZA, L. A. S. Resíduos de pescado: como aproveitar este potencial. **Revista Nacional da Carne**, v. 27, n. 314, p.128-129, 2003.

SENA, R. F.; NUNES, M. L. Utilização de resíduos no processamento de rações para a carcinicultura. **Rev. Bras. Saúde e Prod. An.**, v. 7, n. 2, p. 94-102, 2006.

SGARBIERI, V. C. Proteínas em alimentos proteicos-Propriedades de degradações e modificações. Varela. São Paulo, 1996. 378p.

SILVA, C. R. M.; NAVES, M. M. V. Suplementação de vitaminas na prevenção de câncer. **Revista Nutr.** v. 14, p. 135-143, 2001.

SILVA, V. M.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B.; VELOSO, M. C. C.; SANTOS, G. .V.; OLIVEIRA, A. S. Bromofenóis simples relacionados ao "flavor" de organismos marinhos. **Química Nova.** São Paulo v. 30. n. 3. Mai-Jun. 2007.

SILVA, M. H M. Levantamento de parâmetros de qualidade do produto "Medalhão de Peixe" elaborado a partir de carne mecanicamente separada. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

STATISTICA for Windows. Versão 7.0. USA: StatSoft, 2000.

STHAL, W.; SIES, H. Antioxidant activity of carotenoids. Mol. **Aspects Med.** v. 24, p. 345-351, 2003

TACON, A.G.J. **Feed Ingredients for warm water fish: meal and other processed feedstuffs.** Rome: FAO, 1993

TAKAHASHI, N. S. Importância dos ácidos graxos essenciais. **Instituto de Pesca,** outubro, 2005.

TAKESHITA, M. **Obtenção de um extrato aromático de camarão a partir de seus resíduos industriais.** 1981. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1981.

TAVARES, E. C. B., SANTOS, M. A. S. Estudo exploratório da cadeia produtiva da carcinicultura no estado do Pará: o caso do *litopenaeus vannamei* **Amazônia: Ci. & Desenv.**, Belém, v. 1, n. 2, jan./jun. 2006.

VALENTI, W. C. **Carcinicultura de água doce: Tecnologia para a produção de camarão.** Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 386p. 1998.

VIEIRA, I. M. **Bioecologia e pesca do camarão *Macrobrachium amazonicum* (Heller 1862) no baixo amazonas-AP.** 2003.Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) Universidade de Brasília. Brasília. 2003.

WAINBERG, A. A., CAMARA, M. R. Brazilian shrimp farming. **Word Aquaculture.** p. 27-30. 1998.

WHITFIELD, F. B.; SHAW, K. J.; WALKER, D. I.; Source of 2,6-dibromophenol. Cause of an iodoform taint in Australian prawns **Water Sci. Technol.**, v. 25, p.131. 1992.

APÊNDICE A- Tabela dos valores em massa encontrados para cada parte do camarão

AMOSTRA	CEFALOTÓRAX	EXOESQUELETO	CARNE	TOTAL
01	2,7620	1,0173	3,1425	6,9218
02	4,5132	1,1025	3,3113	8,9270
03	4,9496	1,308	3,3833	9,6409
04	4,3681	1,1624	3,4648	8,9953
05	5,5457	1,3266	2,4762	9,3485
06	4,9216	1,2252	2,6059	8,7527
07	3,3418	0,855	2,0492	6,2460
08	3,1925	1,5877	3,1197	7,8999
09	4,4245	1,3249	3,2008	8,9502
10	3,8526	1,0206	2,1691	7,0423
11	4,3624	1,604	2,1834	8,1498
12	3,0456	1,6065	3,7443	8,3964
13	2,7476	1,5037	4,1393	8,3906
14	4,2943	1,0912	2,8574	8,2429
15	3,0534	1,2660	3,8489	8,1683
16	5,1052	1,4341	4,3965	10,9358
17	4,9935	2,0097	5,0192	12,0224
18	3,2154	1,3119	3,0678	7,5951
19	3,8234	1,1049	1,8079	6,7362
20	3,4591	0,9601	2,2881	6,7073
21	3,7194	0,933	2,2323	6,8847
22	4,0263	1,166	2,5381	7,7304
23	3,2239	1,2472	3,9616	8,4327
24	5,7414	1,5173	4,8293	12,088
25	3,6330	1,2755	3,9574	8,8659
26	3,2902	0,9921	4,1824	8,4647
27	4,4989	1,1827	2,8828	8,5644
28	4,0087	1,0124	3,0197	8,0408
29	4,2334	1,3772	3,9726	9,5832
30	3,2704	1,248	3,4041	7,9225
31	4,0458	1,2421	2,9413	8,2292
32	4,6427	1,0033	3,6805	9,3265
33	3,7394	0,9368	2,1631	6,8393
34	4,6904	0,9302	2,496	8,1166
35	2,773	1,3885	3,6306	7,7921
36	4,479	1,119	2,4165	8,0145
37	3,7325	1,0609	2,5604	7,3538
38	3,0973	1,1670	2,4695	6,7338
39	3,2948	1,3269	3,1137	7,7354
40	3,2984	0,7498	2,1077	6,1559
41	3,1026	1,2325	2,4623	6,7974
42	3,4552	1,1683	3,3100	7,9335
43	2,9002	0,7541	3,3884	7,0427
44	4,1042	0,9082	2,1786	7,1910
45	3,7617	1,1265	2,4284	7,3166
46	4,1221	1,1775	2,9249	8,2245
47	3,3746	1,2951	2,7375	7,4072
48	3,4500	0,7746	2,2574	6,4820
49	3,5250	1,1897	3,6532	8,3679
50	3,6007	2,0437	3,4601	9,1045

<b>AMOSTRA</b>	<b>CEFALOTÓRAX</b>	<b>EXOESQUELETO</b>	<b>CARNE</b>	<b>TOTAL</b>
51	2,6218	1,0175	3,1806	6,8199
52	2,8745	1,9875	3,5401	8,4021
53	3,6144	2,0056	2,5769	8,1969
54	2,9831	1,7845	2,8736	7,6412
55	3,2963	1,2131	2,5013	7,0107
56	3,8746	1,1375	2,5013	7,5134
57	4,5695	1,0842	3,7001	9,3538
58	3,4695	1,2562	2,4784	7,2041
59	3,4134	0,973	2,4504	6,8368
60	2,4695	1,3051	5,3726	9,1472
61	2,7598	1,0424	3,7223	7,5245
62	4,1836	1,6608	3,4313	9,2757
63	3,5756	1,0913	2,1652	6,8321
64	4,294	0,8875	2,5097	7,6912
65	2,8079	0,7201	1,6686	5,1966
66	2,9128	0,6443	3,2184	6,7755
67	2,7764	0,8297	1,1700	4,7761
68	2,063	0,504	1,3285	3,8955
69	3,151	1,3337	2,1183	6,603
70	3,4182	1,3709	1,4162	6,2053
71	3,4474	1,0503	4,1584	8,6561
72	3,2942	1,0376	2,6357	6,9675
73	4,2940	1,9098	3,7757	9,9795
74	3,0285	1,1245	4,6204	8,7734
75	4,0217	1,9699	3,8926	9,8842
76	6,5633	1,6199	2,3918	10,575
77	5,7757	1,2608	2,5513	9,5878
78	3,3165	1,5911	2,4737	7,3813
79	4,4765	1,4775	3,302	9,256
80	4,4527	1,3582	3,2309	9,0418
81	3,3156	1,0603	3,5505	7,9264
82	2,7896	1,001	3,4472	7,2378
83	4,5983	1,1234	2,3587	8,0804
84	4,7868	1,3986	2,2156	8,401
85	3,6006	2,0414	2,9565	8,5985
86	4,7316	1,7836	3,9116	10,4268
87	5,2613	2,09	4,5146	11,8659
88	4,854	1,0375	2,5044	8,3959
89	3,7675	1,8979	3,4480	9,1134
90	5,3937	1,6878	3,6269	10,7084
91	3,1079	1,0649	3,7923	7,9651
92	5,5274	1,5785	2,9977	10,1036
93	2,746	1,031	3,052	6,829
94	3,1505	1,3166	2,9335	7,4006
95	3,8814	0,9465	2,4822	7,3101
96	4,1819	1,4853	2,623	8,2902
97	4,4073	1,1139	2,7994	8,3206
98	3,6306	0,8507	1,9366	6,4179
99	3,8109	1,0368	2,029	6,8767
100	3,3684	0,9734	2,208	6,5498
<b>MEDIA</b>	<b>3,8151</b>	<b>1,25136</b>	<b>2,9998</b>	<b>8,0763</b>
<b>DESVIO PADRÃO(<math>\sigma</math>)</b>	<b>0,8372</b>	<b>0,3397</b>	<b>0,8097</b>	<b>1,4133</b>

APÊNDICE B - Resultado para o perfil de ésteres identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico nos experimentos 50 °C com etanol, 40 e 50 °C sem etanol.

### 50 °C com etanol

Ésteres	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Mirístico (C14:0)	1,75	1,87	1,93	1,76
Pentadecílico(C15:0)	0,87	0,92	0,96	0,90
Palmítico (C16:0)	27,29	27,99	29,24	27,08
Palmitoléico (C16:1)	4,40	4,26	4,70	4,44
Estearico (C18:0)	6,08	4,00	3,40	4,87
Oléico(C18:1)	28,61	25,10	31,11	28,90
Linoléico (C18:2)	16,45	14,84	16,20	16,87
Nonadecílico (C19:0)	0,25	0,21	0,25	0,26
Linolênico (C18:3)	1,04	0,99	1,05	1,09
Araquídico (C20:0)	1,21	1,23	1,45	0,93
Heneicosanoico (C21:0)	1,02	0,60	0,92	1,02
Lignocérico (C24:0)	4,73	3,94	3,68	4,34
Σ AG monoinsaturados	33,01	29,36	35,81	33,34
Σ AG polinsaturados	17,49	15,83	17,25	17,96
Σ AG insaturados	50,5	45,19	53,06	51,30
Σ AG saturados	43,2	40,76	41,83	41,16
Não identificados	6,3	14,05	5,11	7,54
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

### 40 °C sem etanol

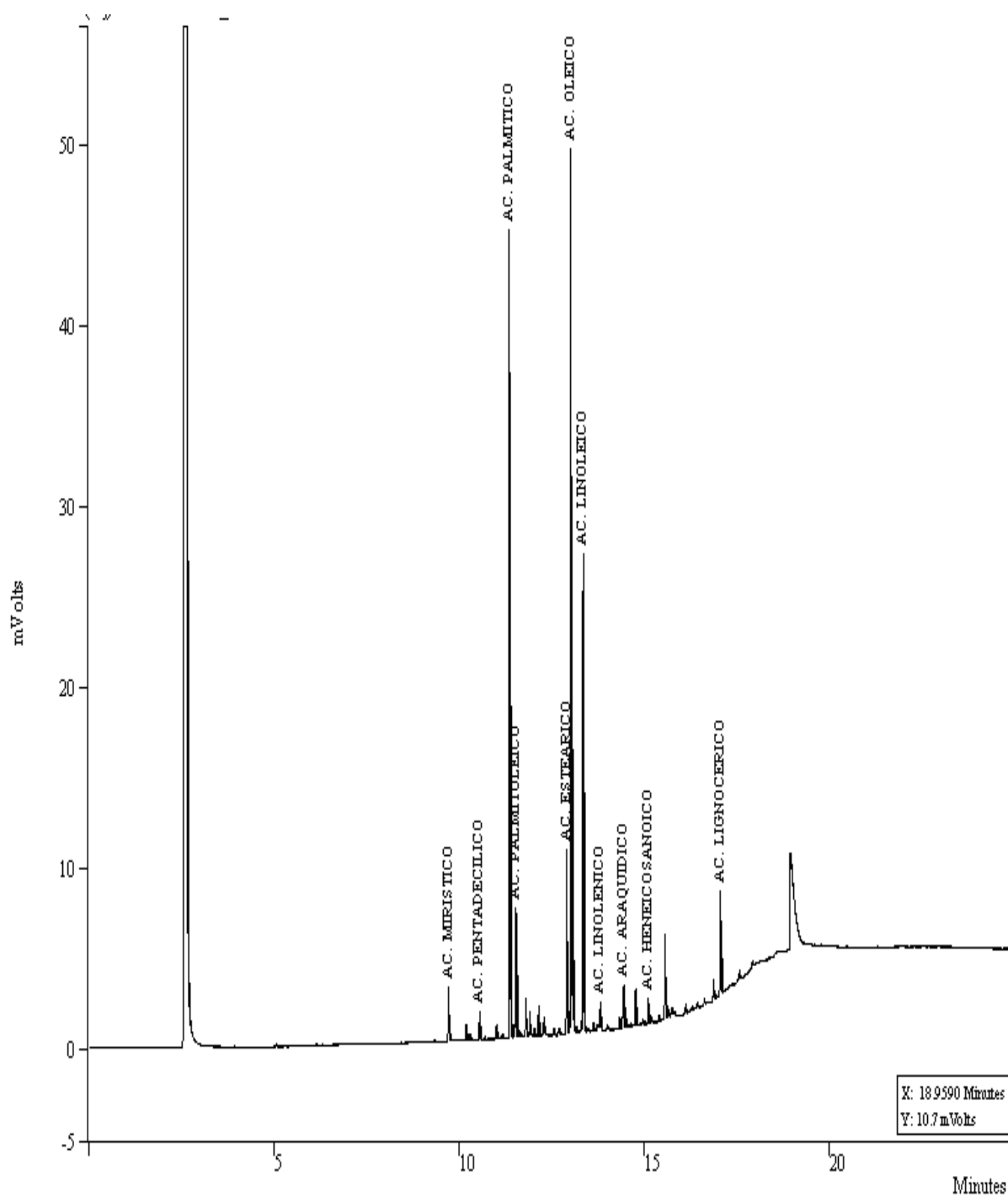
Ésteres	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Mirístico (C14:0)	2,13	1,60	1,76	1,82
Pentadecílico(C15:0)	0,99	0,77	0,82	0,83
Palmítico (C16:0)	27,97	25,15	23,20	23,71
Palmitoléico (C16:1)	5,00	4,01	3,94	4,04
Estearico (C18:0)	4,30	5,71	5,28	5,62
Margarico(C 17:0)	0,97	0,87	0,96	0,97
Oléico(C18:1)	28,33	26,72	23,24	23,53
Linoléico (C18:2)	17,14	15,19	13,56	13,72
Nonadecílico (C19:0)	0,22	0,24	0,20	0,22
Linolênico (C18:3)	1,14	1,00	0,92	0,95
Araquídico (C20:0)	0,98	0,88	0,63	0,88
Heneicosanoico (C21:0)	0,74	1,00	0,55	0,54
Lignocérico (C24:0)	3,75	4,23	2,75	2,78
Σ AG monoinsaturados	33,33	30,73	34,18	30,57
Σ AG polinsaturados	18,28	16,19	17,48	17,67
Σ AG insaturados	51,61	46,92	51,66	48,24
Σ AG saturados	42,05	40,45	36,15	37,37
Não identificados	6,34	12,63	12,19	14,39
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

## 50 °C sem etanol

Ésteres	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Mirístico (C14:0)	1,79	1,75	1,72	1,64
Pentadecílico (C15:0)	0,89	0,88	0,85	0,82
Palmítico (C16:0)	27,40	26,98	26,40	25,70
Palmitoléico (C16:1)	4,49	4,36	4,26	4,13
Esteárico (C18:0)	4,57	4,77	5,84	5,76
Margarico (C 17:0)	0,80	0,84	0,87	0,81
Oléico (C18:1)	29,33	28,13	27,55	27,20
Linoléico (C18:2)	17,12	16,34	15,72	15,52
Linolênico (C18:3)	1,19	1,13	1,14	1,01
Araquídico (C20:0)	0,28	0,28	0,30	0,28
Heneicosanoico (C21:0)	0,79	0,75	1,01	0,96
Lignocérico (C24:0)	4,54	4,11	4,39	4,35
Σ AG monoinsaturados	33,82	32,49	31,81	31,33
Σ AG polinsaturados	18,31	17,47	16,86	16,53
Σ AG insaturados	52,13	49,96	48,67	47,86
Σ AG saturados	41,06	40,36	41,38	40,32
Não identificados	6,81	9,68	9,95	11,82
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

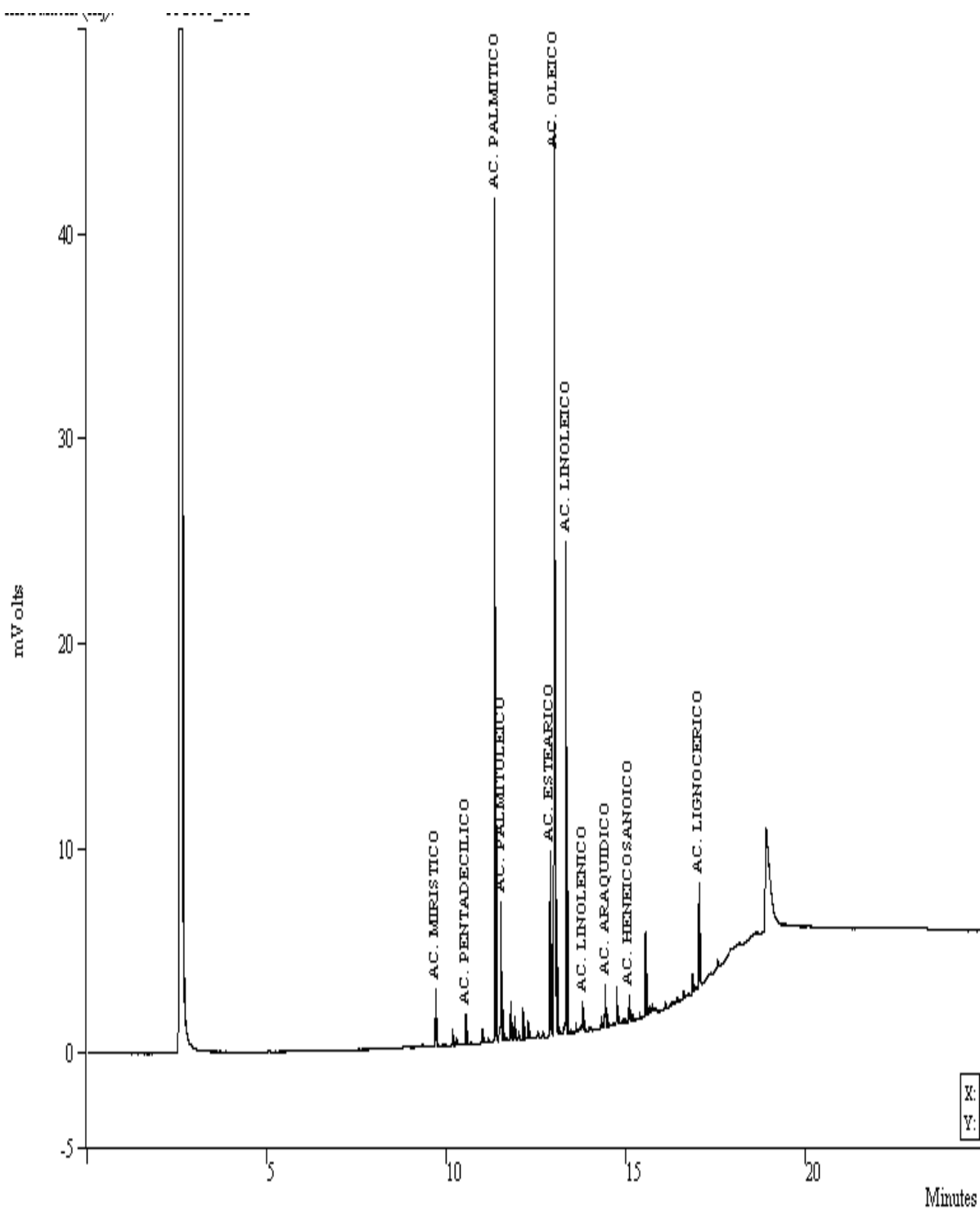
APÊNDICE C - Cromatogramas dos ésteres identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico no experimento 40 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

150 bar

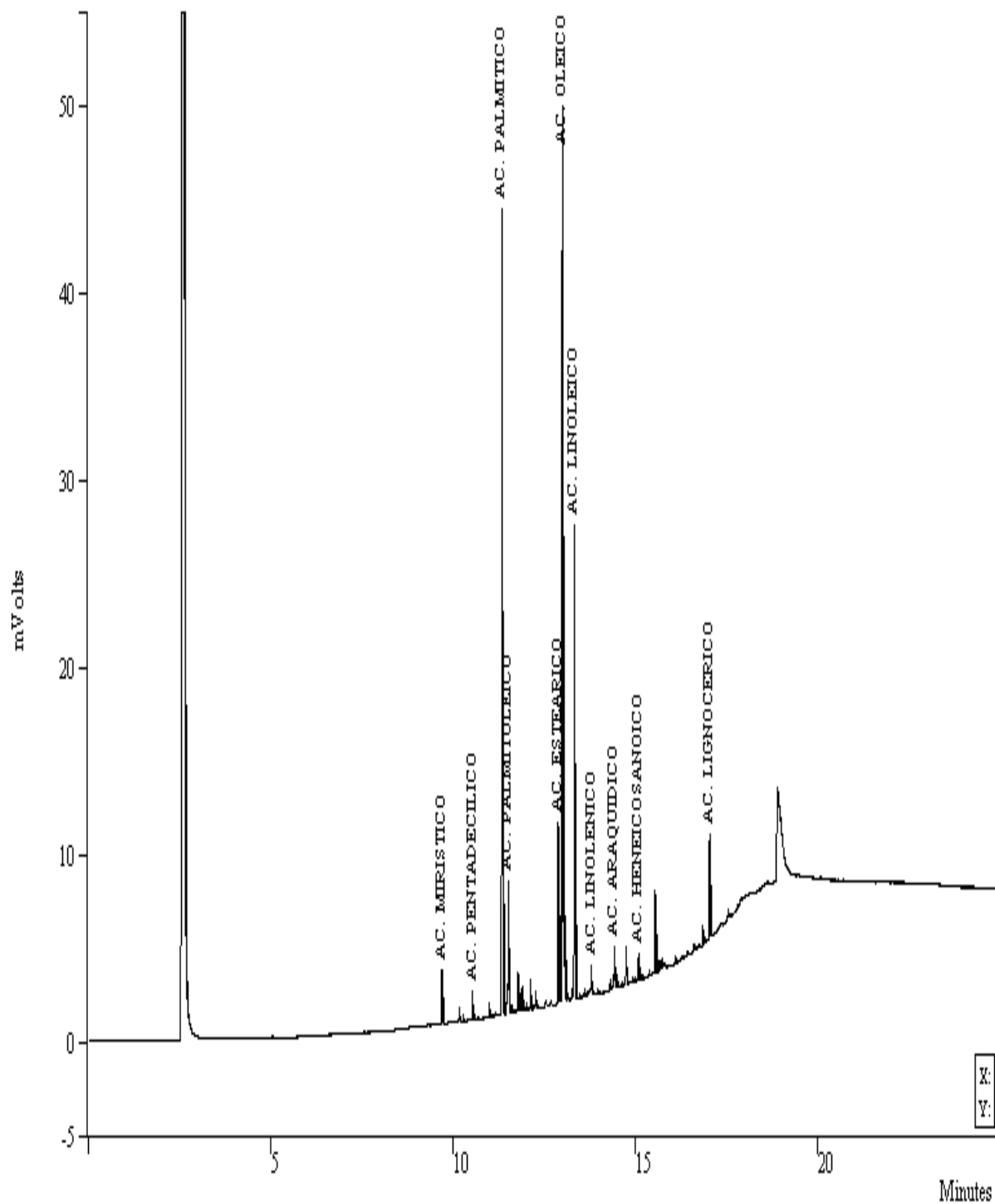




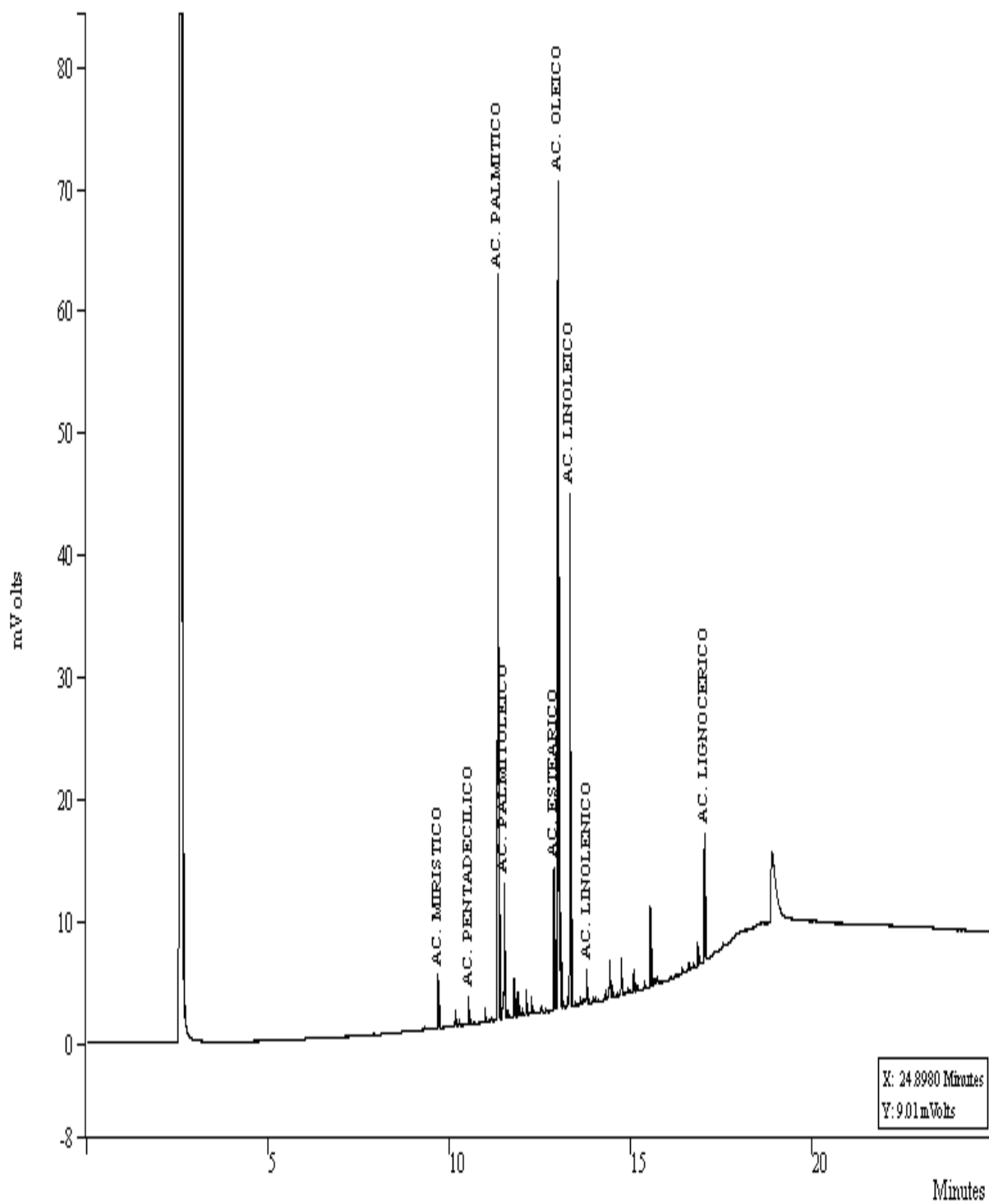
200 bar



250 bar

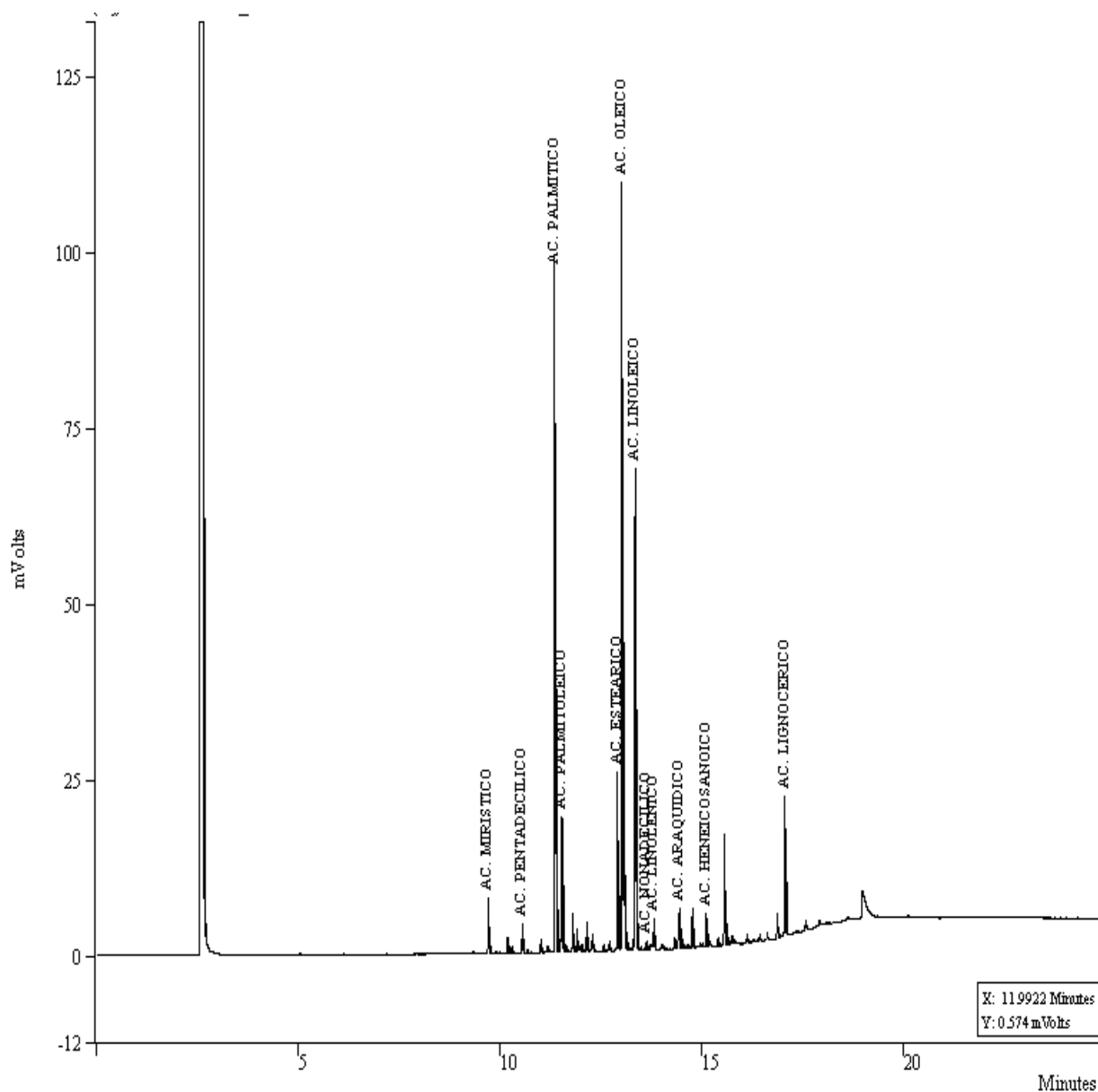


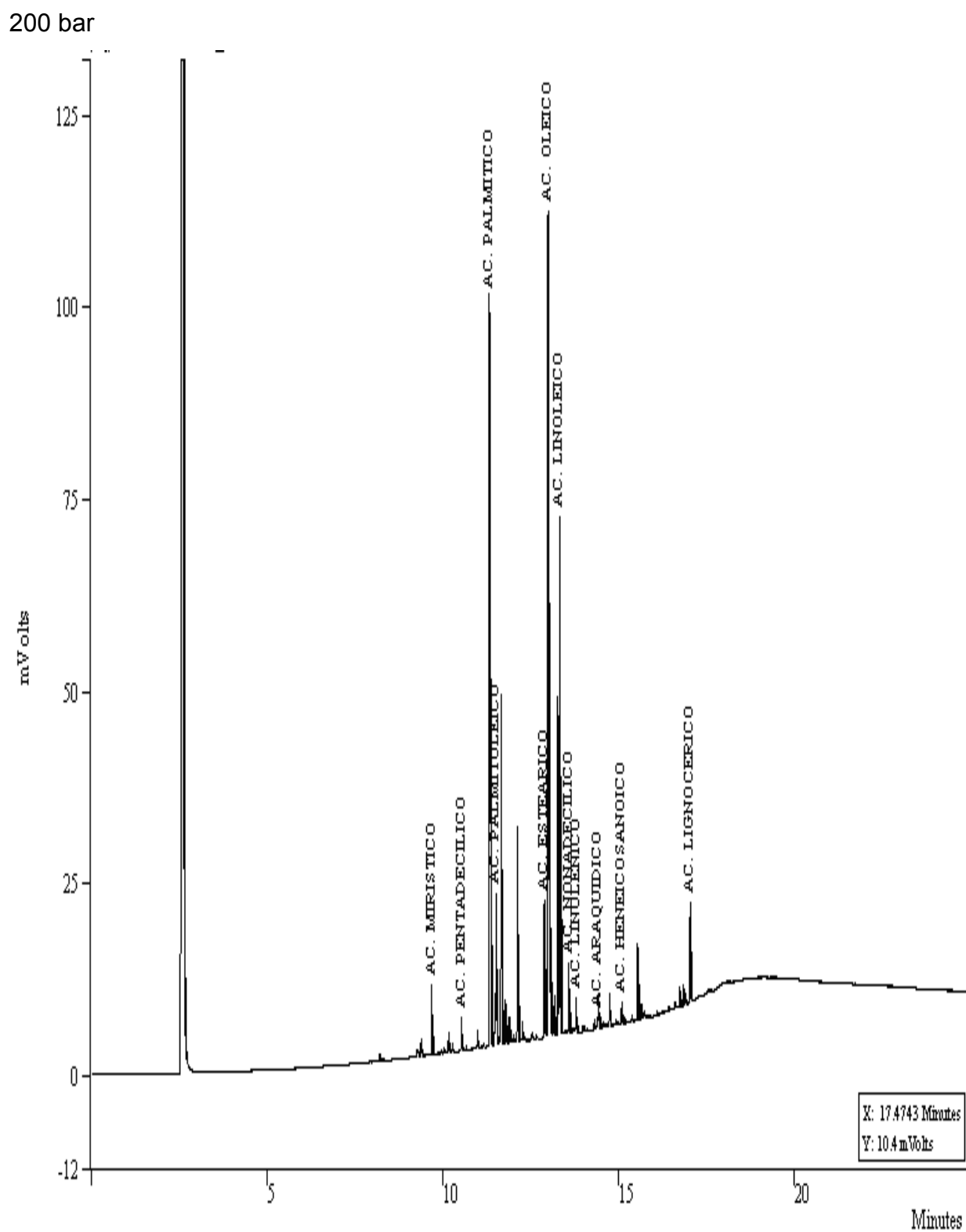
300 bar



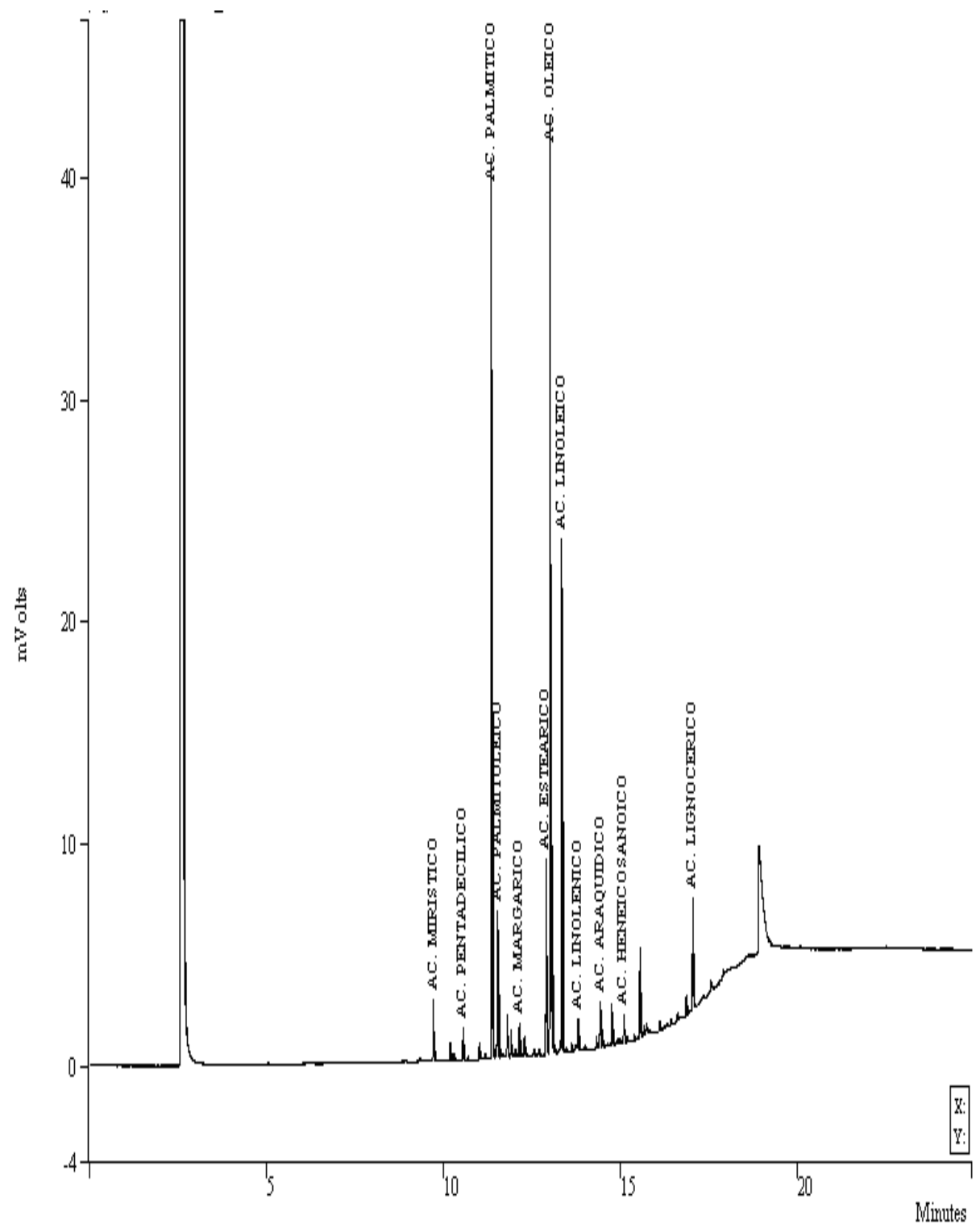
APÊNDICE D - Cromatogramas dos ésteres identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico no experimento 50 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

150 bar

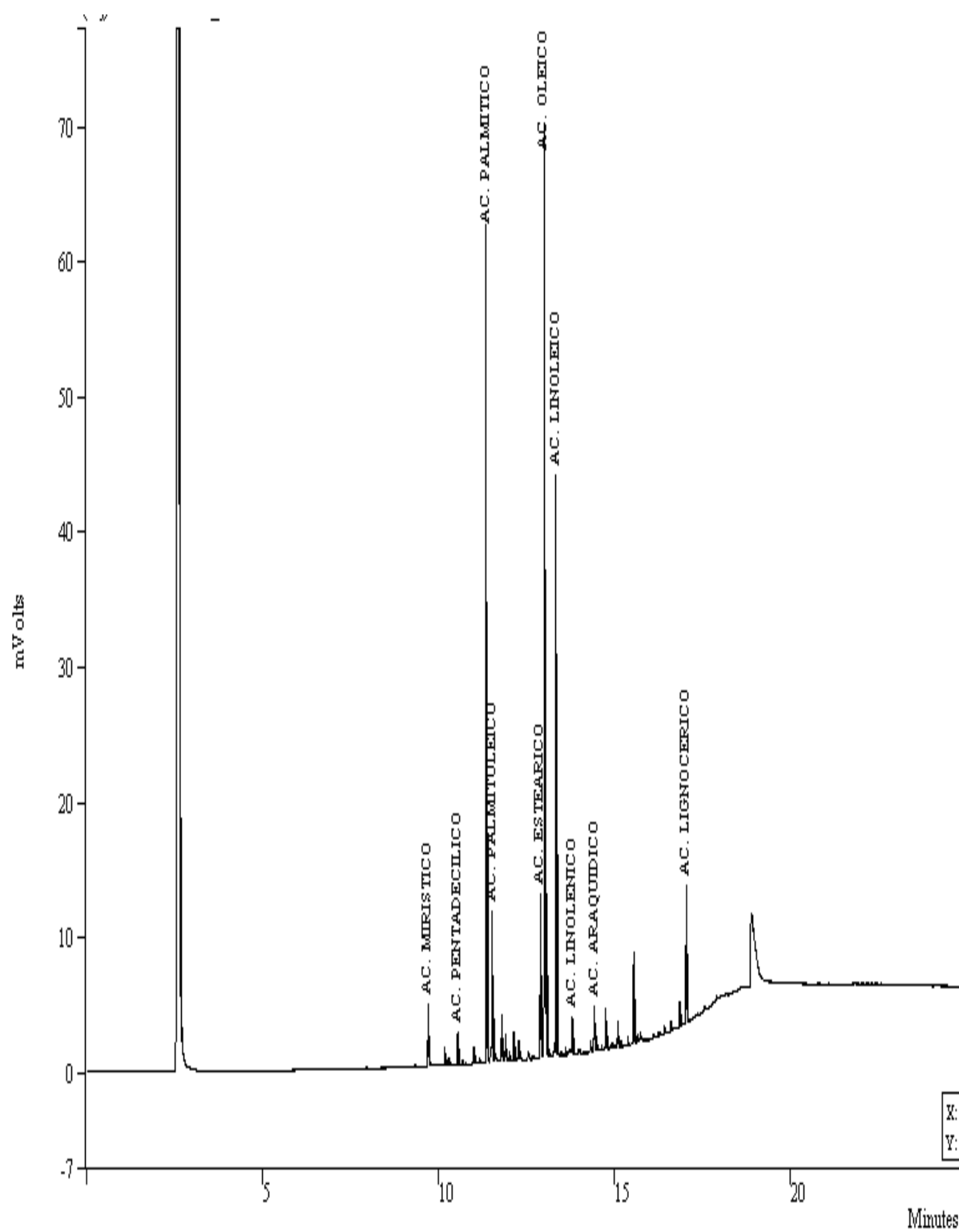




250 bar

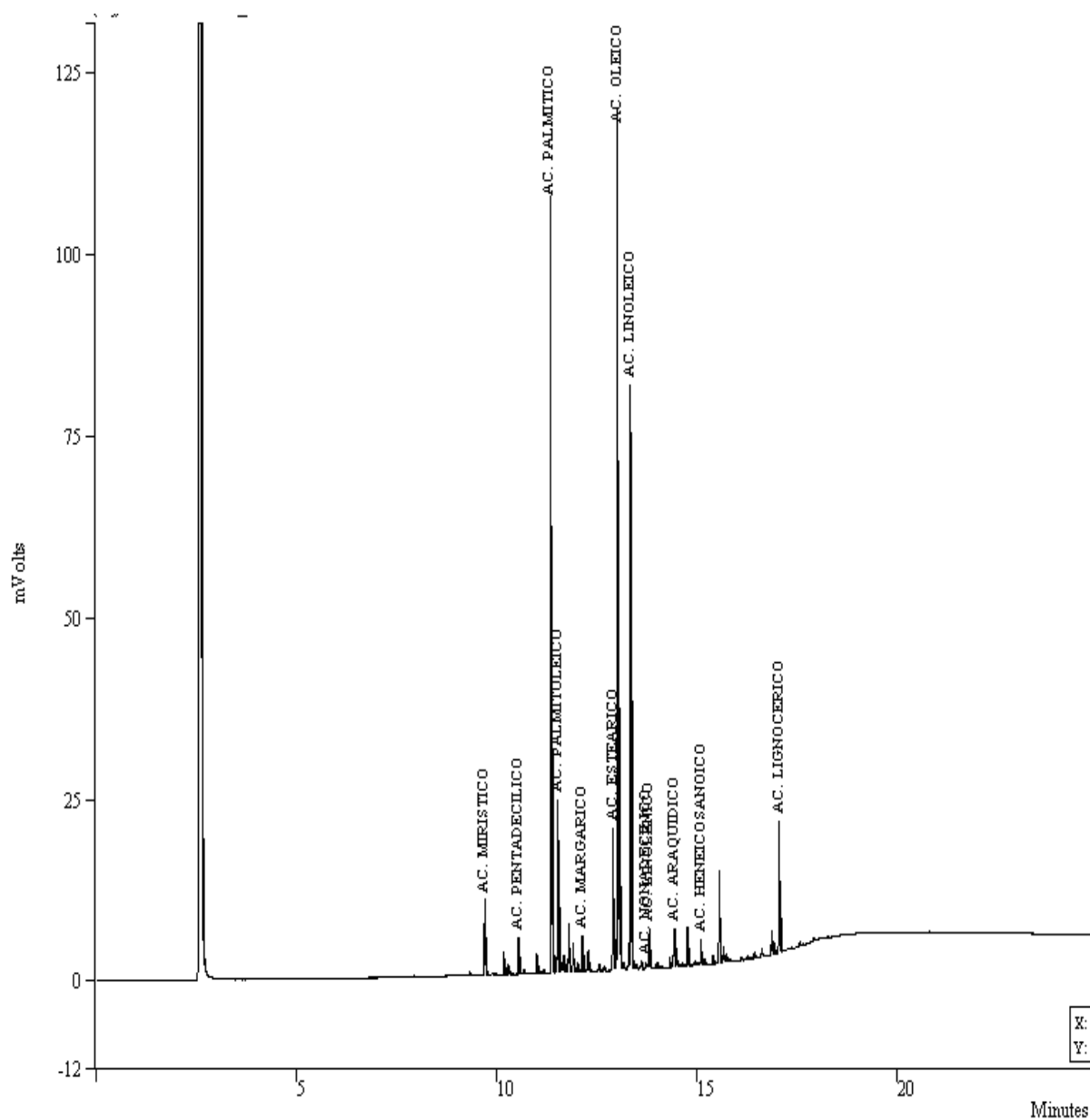


300 bar



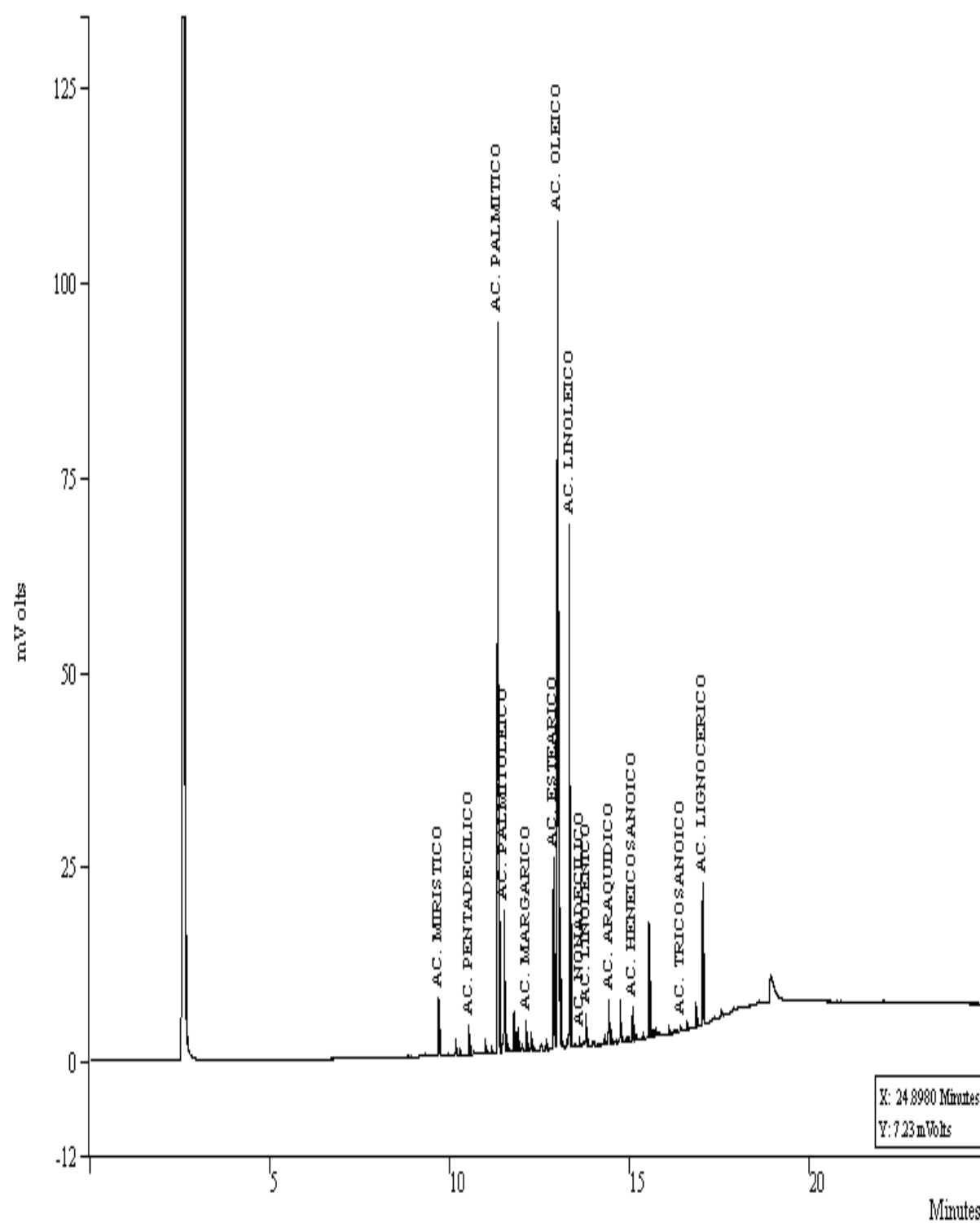
APÊNDICE E - Cromatogramas dos ésteres identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico no experimento 40 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

150 bar

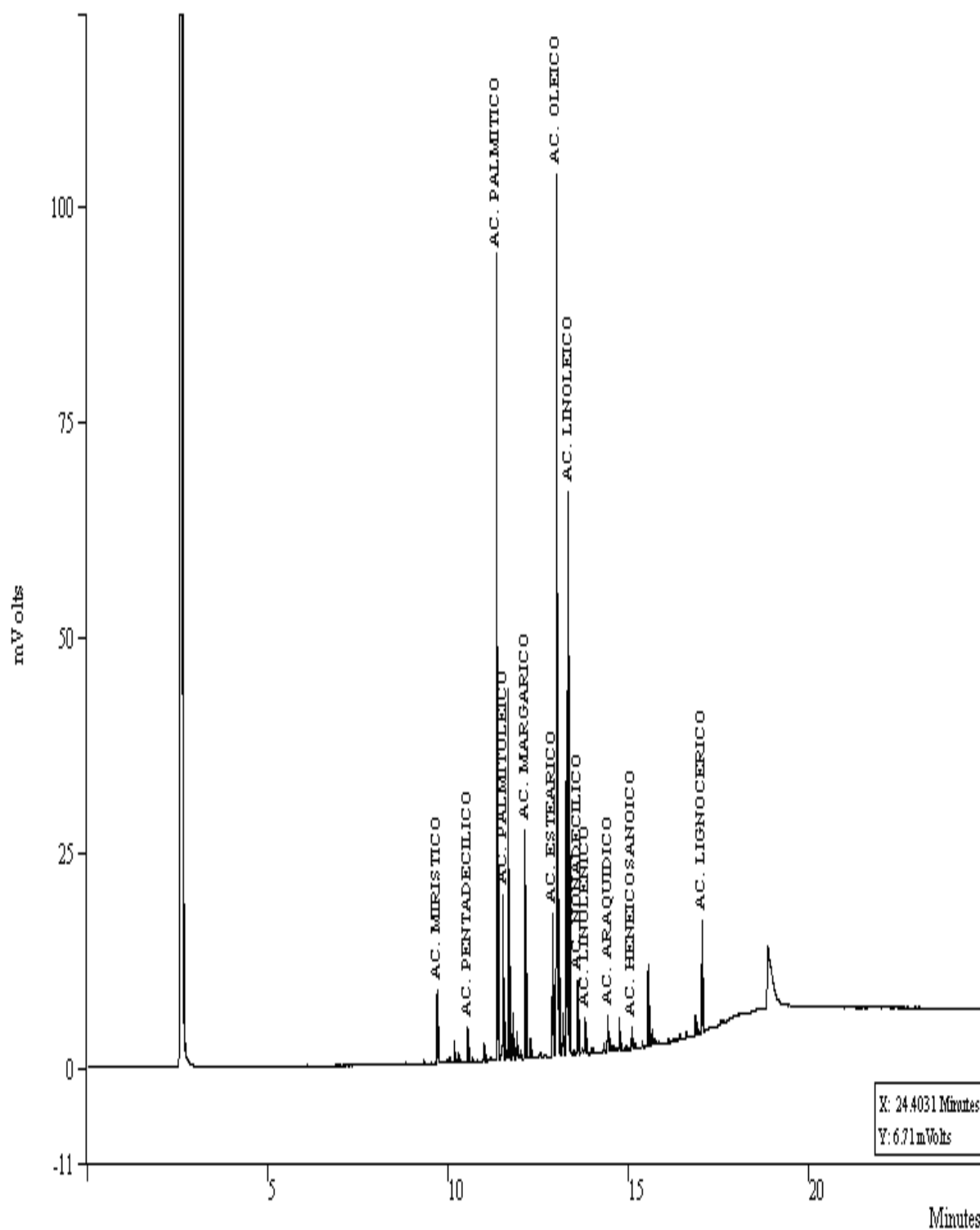




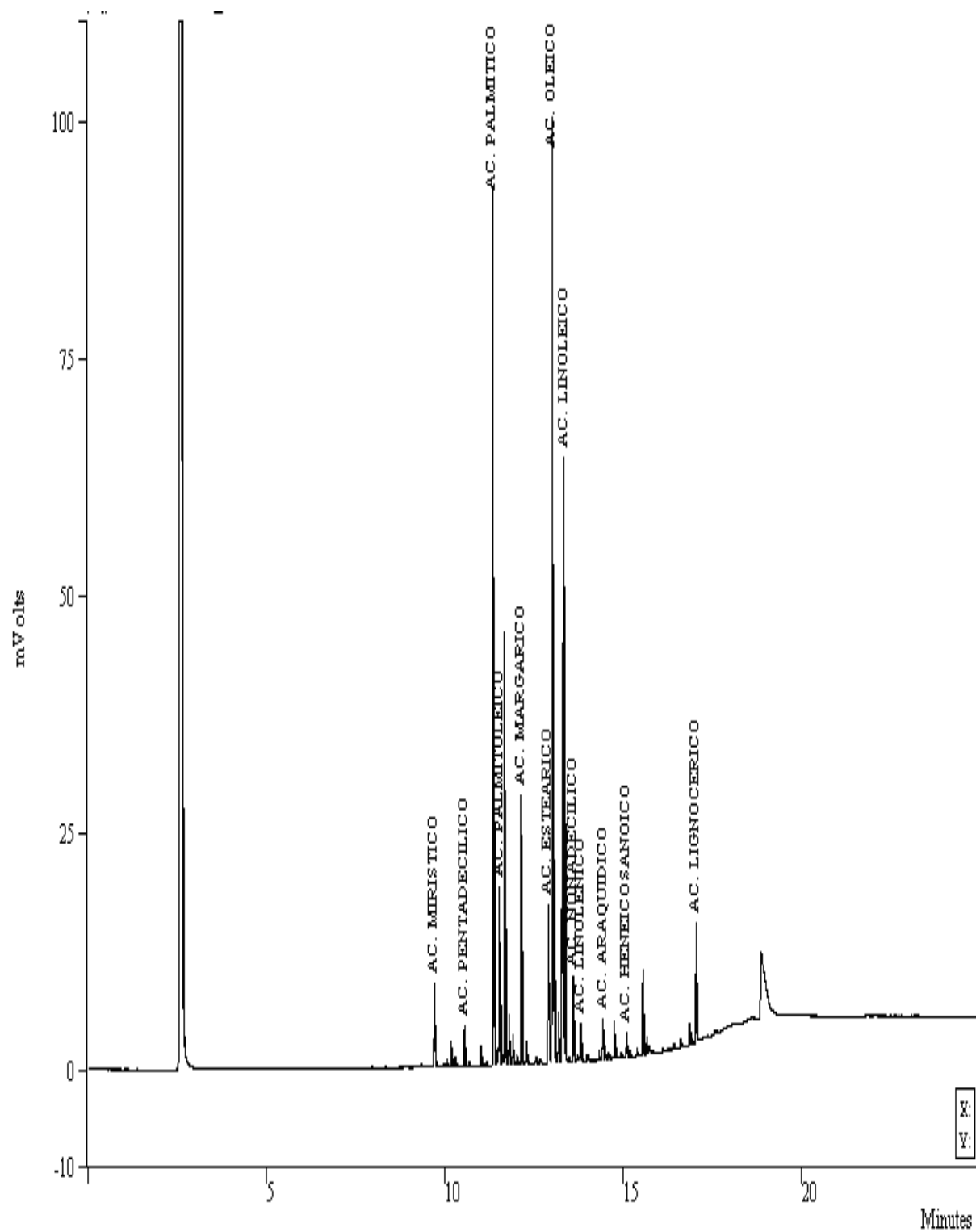
200 bar



250 bar

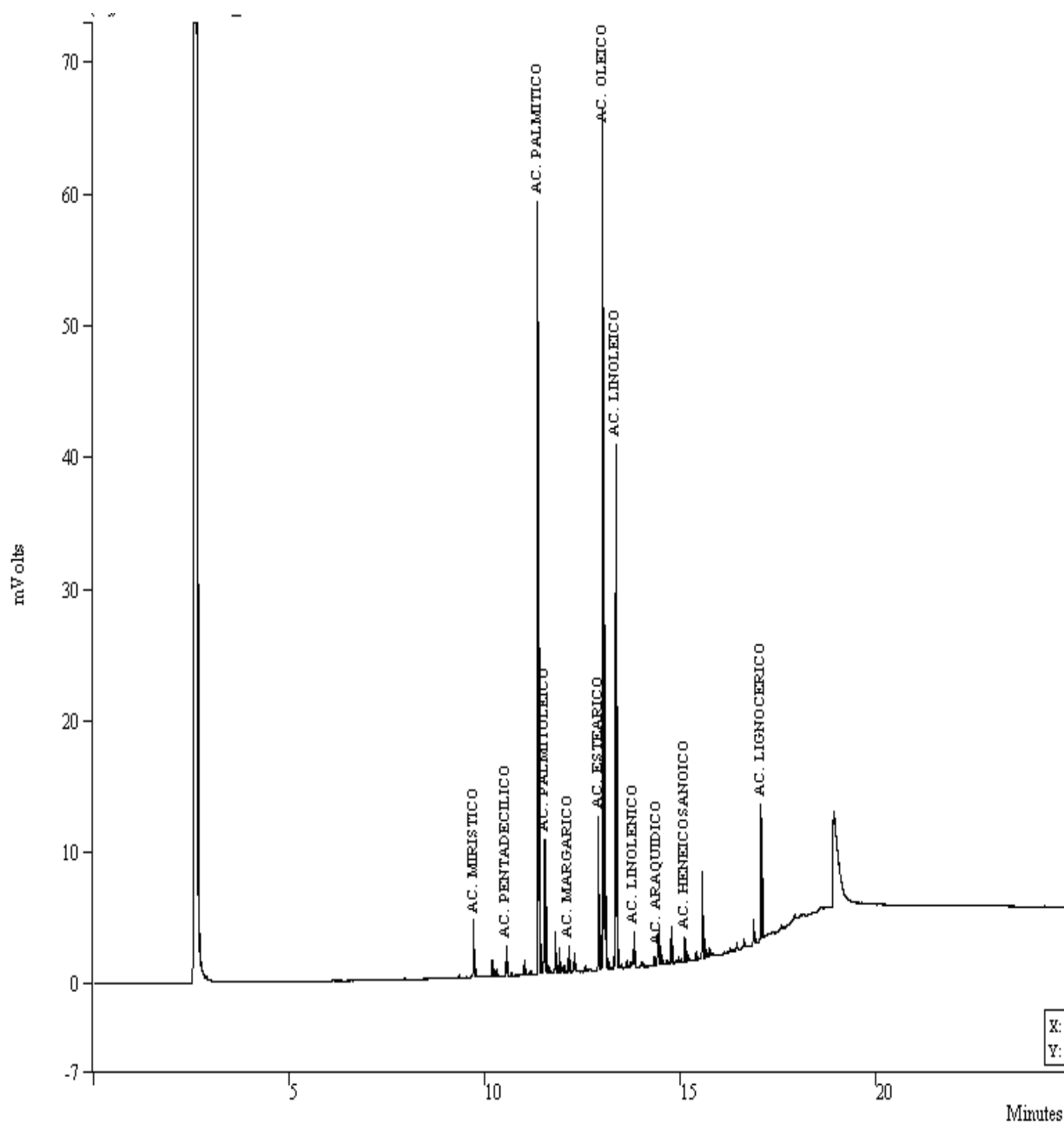


300 bar

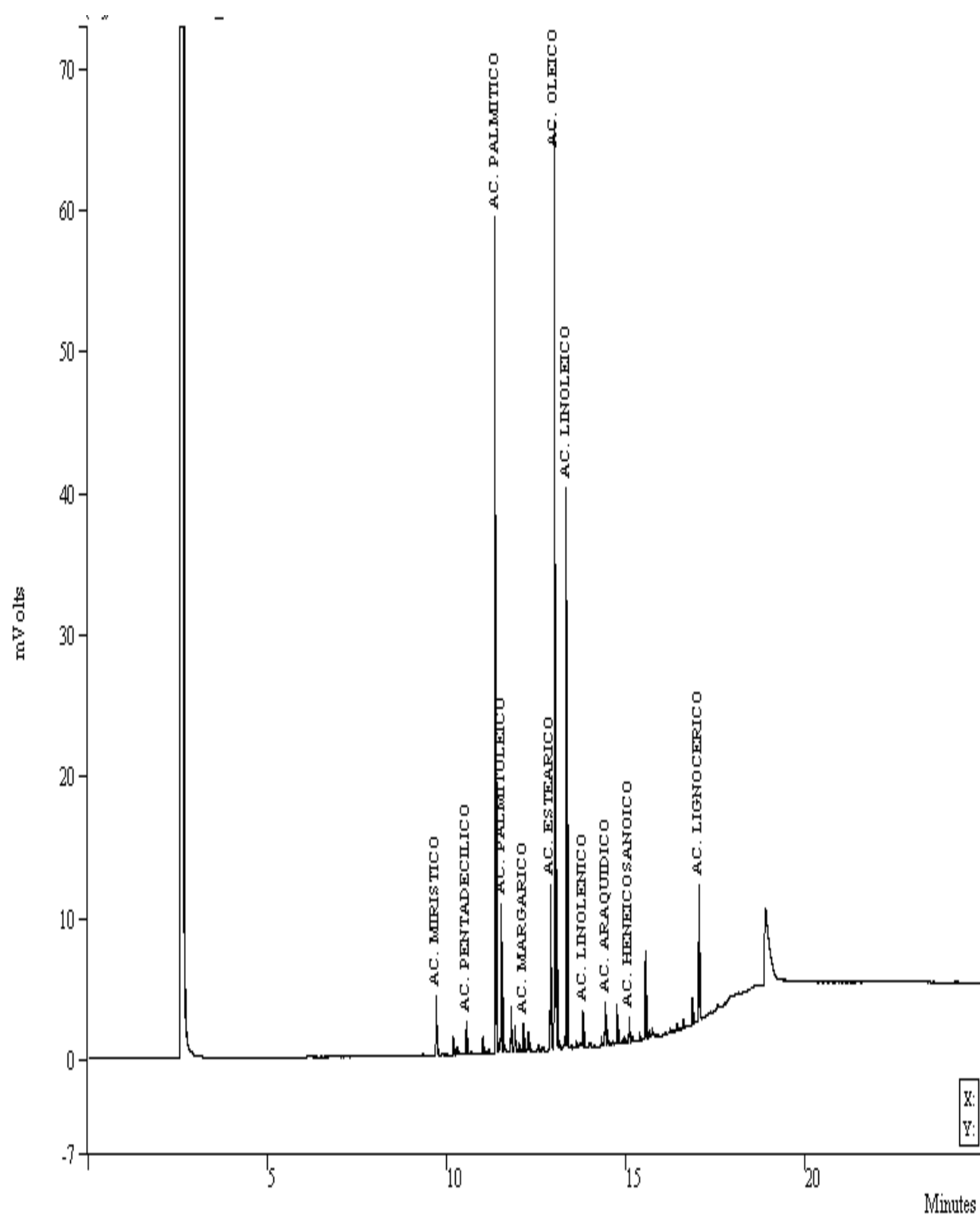


APÊNDICE F - Cromatogramas dos ésteres identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico no experimento 50 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

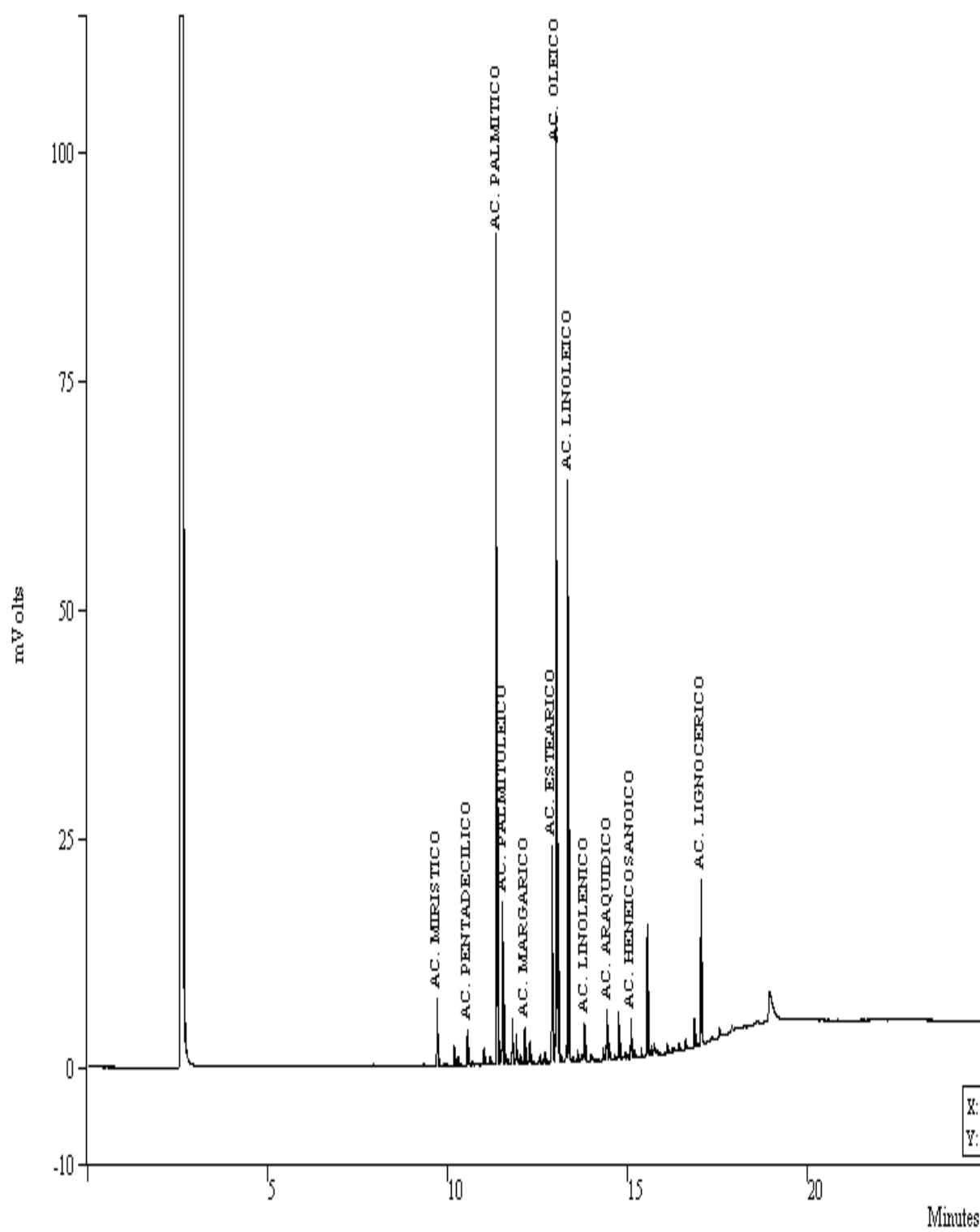
150 bar



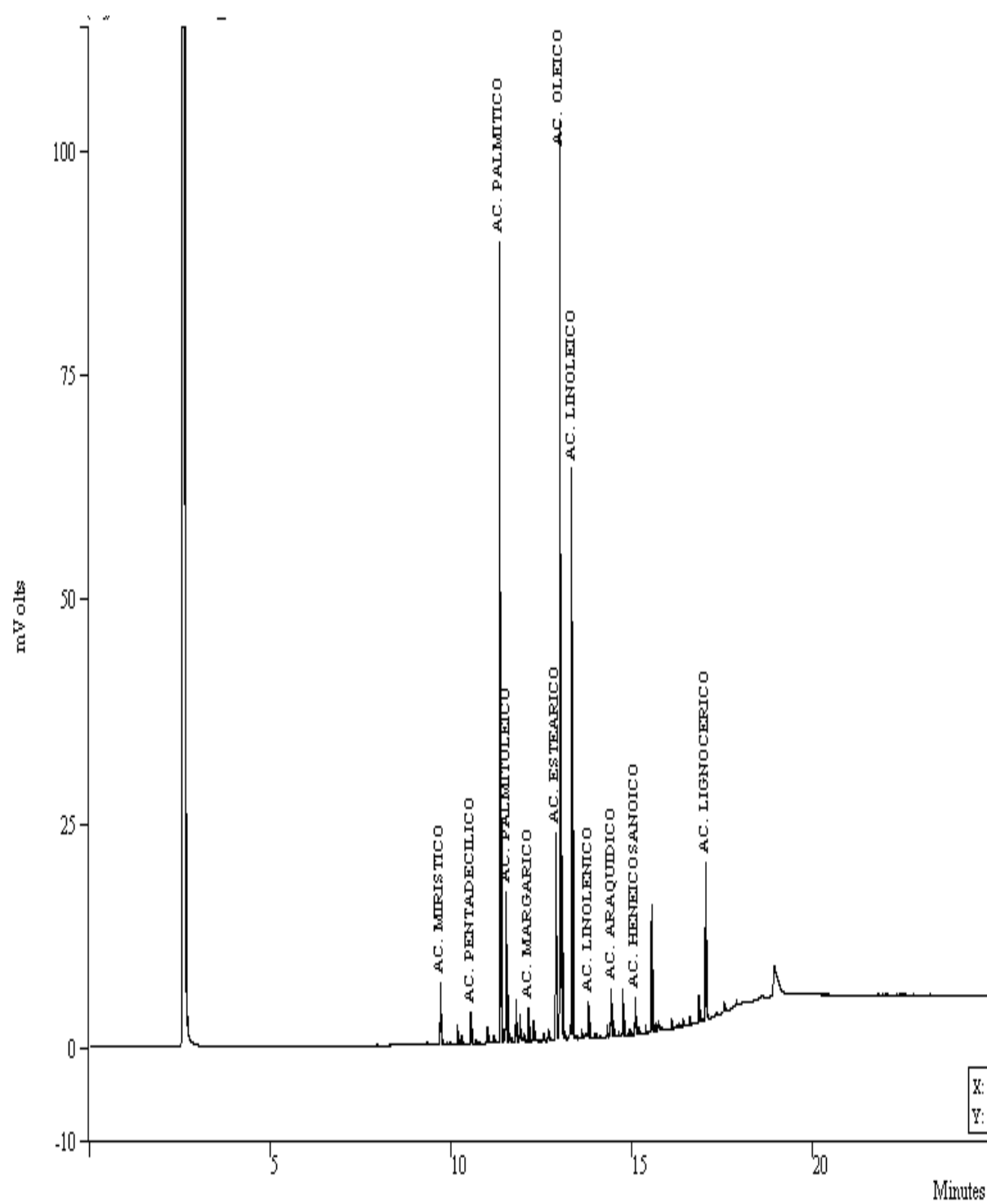
200 bar



250 bar



300 bar



## APENDICE G -Ésteres identificados de acordo com os experimentos

### 40 °C com etanol

Tratamento	mirístico	pentadecílico	palmitico	palmitoléico	estearico	margárico	oléico	linoleico	nonadecílico	linolenico	araquidico	heneicosanoico	lignocérico
150 bar	1,79 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	28,02 <sup>a</sup>	4,53 <sup>a</sup>	6,04 <sup>a</sup>	nd	30,24 <sup>a</sup>	16,15 <sup>a</sup>	nd	1,02 <sup>a</sup>	1,43 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	3,82 <sup>a</sup>
200 bar	1,85 <sup>a</sup>	0,93 <sup>a</sup>	28,80 <sup>a</sup>	5,93 <sup>a</sup>	6,04 <sup>a</sup>	nd	29,70 <sup>a</sup>	15,97 <sup>a</sup>	nd	1,02 <sup>a</sup>	1,43 <sup>a</sup>	0,83 <sup>a</sup>	3,67 <sup>a</sup>
250 bar	1,80 <sup>a</sup>	0,94 <sup>a</sup>	28,59 <sup>a</sup>	4,60 <sup>a</sup>	5,33 <sup>a</sup>	nd	30,20 <sup>a</sup>	16,15 <sup>a</sup>	nd	1,04 <sup>a</sup>	1,48 <sup>a</sup>	0,80 <sup>a</sup>	3,76 <sup>a</sup>
300 bar	1,81 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	28,20 <sup>a</sup>	4,61 <sup>a</sup>	5,12 <sup>a</sup>	nd	30,37 <sup>a</sup>	16,63 <sup>a</sup>	nd	1,25 <sup>a</sup>	nd	nd	4,51 <sup>a</sup>

### 50 °C com etanol

Tratamento	mirístico	pentadecílico	palmitico	palmitoléico	estearico	margárico	Oléico	linoleico	nonadecílico	linolenico	araquidico	heneicosanoico	lignocérico
150 bar	1,75 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	27,29 <sup>a</sup>	4,40 <sup>a</sup>	6,08	nd	28,61 <sup>a</sup>	16,45 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	1,21 <sup>a</sup>	1,02 <sup>a</sup>	4,73 <sup>a</sup>
200 bar	1,92 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	27,99 <sup>a</sup>	4,26 <sup>a</sup>	4,00 <sup>a</sup>	nd	<b>25,10<sup>b</sup></b>	14,84 <sup>b</sup>	0,21 <sup>a</sup>	0,99 <sup>a</sup>	1,23 <sup>a</sup>	0,60 <sup>b</sup>	3,94 <sup>a</sup>
250 bar	1,93 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	29,24 <sup>b</sup>	4,70 <sup>a</sup>	3,40 <sup>a</sup>	nd	31,11 <sup>c</sup>	16,20 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>	1,05 <sup>a</sup>	1,45 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	3,68 <sup>a</sup>
300 bar	1,76 <sup>a</sup>	0,90 <sup>a</sup>	27,08 <sup>a</sup>	4,44 <sup>a</sup>	4,87 <sup>a</sup>	nd	28,90 <sup>a</sup>	16,87 <sup>a</sup>	0,26 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	0,93 <sup>a</sup>	1,02 <sup>a</sup>	4,34 <sup>a</sup>

### 40 °C sem etanol

Tratamento	mirístico	pentadecílico	palmitico	palmitoléico	estearico	margárico	oléico	linoleico	nonadecílico	linolenico	araquidico	heneicosanoico	lignocérico
150 bar	2,13 <sup>a</sup>	0,99 <sup>a</sup>	27,97 <sup>a</sup>	5,00 <sup>a</sup>	4,30 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	28,33 <sup>a</sup>	17,14 <sup>a</sup>	0,22 <sup>a</sup>	1,14 <sup>a</sup>	0,98 <sup>a</sup>	0,74 <sup>a</sup>	3,75 <sup>a</sup>
200 bar	1,60 <sup>a</sup>	0,77 <sup>a</sup>	<b>25,15<sup>a,b</sup></b>	4,01 <sup>a</sup>	5,71 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	<b>26,72<sup>c</sup></b>	<b>15,19<sup>a,b</sup></b>	nd	1,00 <sup>a</sup>	0,88 <sup>a</sup>	1,00 <sup>a</sup>	4,23 <sup>a</sup>
250 bar	1,76 <sup>a</sup>	0,82 <sup>a</sup>	23,20 <sup>b</sup>	3,94 <sup>a</sup>	5,28 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	23,24 <sup>b</sup>	13,56 <sup>b</sup>	nd	0,92 <sup>a</sup>	0,63 <sup>a</sup>	0,55 <sup>a</sup>	2,75 <sup>b</sup>
300 bar	1,82 <sup>a</sup>	0,83 <sup>a</sup>	23,71 <sup>b</sup>	4,04 <sup>a</sup>	5,62 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	23,53 <sup>b</sup>	13,72 <sup>b</sup>	0,22 <sup>a</sup>	0,95 <sup>a</sup>	0,88 <sup>a</sup>	0,54 <sup>a</sup>	2,78 <sup>b</sup>

### 50 °C sem etanol

Tratamento	mirístico	pentadecílico	palmitico	palmitoléico	estearico	margárico	oléico	linoleico	nonadecílico	linolenico	araquidico	heneicosanoico	lignocérico
150 bar	1,79 <sup>a</sup>	0,89 <sup>a</sup>	27,40 <sup>a</sup>	4,49 <sup>a</sup>	4,57 <sup>a</sup>	0,80 <sup>a</sup>	29,33 <sup>a</sup>	17,12 <sup>a</sup>	nd	1,19 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,79 <sup>a</sup>	4,54 <sup>a</sup>
200 bar	1,75 <sup>a</sup>	0,88 <sup>a</sup>	26,98 <sup>a</sup>	4,36 <sup>a</sup>	4,77 <sup>a</sup>	0,84 <sup>a</sup>	<b>28,13<sup>a,b</sup></b>	<b>16,34<sup>a,b</sup></b>	nd	1,13 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,75 <sup>a</sup>	4,11 <sup>a</sup>
250 bar	1,72 <sup>a</sup>	0,85 <sup>a</sup>	<b>26,40<sup>a,b</sup></b>	4,26 <sup>a</sup>	5,84 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	27,55 <sup>b</sup>	15,72 <sup>b</sup>	nd	1,14 <sup>a</sup>	0,30 <sup>a</sup>	1,01 <sup>a</sup>	4,39 <sup>a</sup>
300 bar	1,64 <sup>a</sup>	0,82 <sup>a</sup>	25,70 <sup>b</sup>	4,13 <sup>a</sup>	5,76 <sup>a</sup>	0,81 <sup>a</sup>	27,20 <sup>b</sup>	15,52 <sup>b</sup>	nd	1,01 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	4,35 <sup>a</sup>

\*n.d. não determinado



APENDICE H - Resultado dos compostos aromáticos identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições 50 °C com etanol, 40 e 50 °C sem etanol.

### 50 °C com etanol

Compostos	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Miristato de metila	1,41	1,46	1,45	1,43
Octadecano	0,96	0,86	0,97	0,98
Palmitoleato de metila	2,75	2,55	2,54	2,59
Hexadecanoato de metila	31,37	31,38	31,36	31,35
Heptadecanoato de metila	1,63	1,66	1,69	1,62
Eicosano	12,78	12,74	12,79	12,8
Linoleato de metila	34,06	34,04	34,01	34,08
Elaidato de metila	4,21	4,24	4,21	4,2
Octadecenoato de metila	7,18	7,34	7,23	7,25
Octadecanoato de metila	1,03	1,04	1,15	1,05
Docosano	1,26	1,35	1,27	1,3
Tetracosano	1,36	1,34	1,33	1,35
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

### 40 °C sem etanol

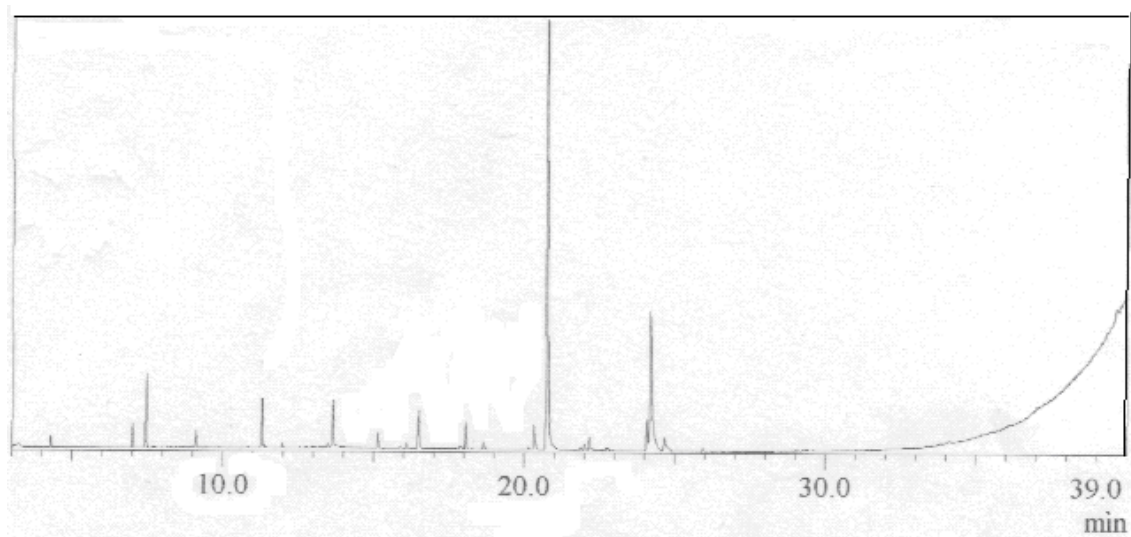
Compostos	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Miristato de metila	1,44	1,46	1,47	1,44
Octadecano	1,05	1,03	1,07	1,06
Palmitoleato de metila	2,77	2,73	2,79	2,75
Hexadecanoato de metila	31,34	31,39	31,33	31,36
Heptadecanoato de metila	1,68	1,63	1,64	1,68
Eicosano	12,79	12,72	12,71	12,81
Linoleato de metila	34,08	34,04	34,01	34
Elaidato de metila	4,25	4,27	4,22	4,19
Octadecenoato de metila	7,13	7,19	7,15	7,17
Octadecanoato de metila	1,01	1,04	1,09	1,03
Docosano	1,2	1,21	1,22	1,24
Tetracosano	1,26	1,29	1,3	1,27
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

## 50 °C sem etanol

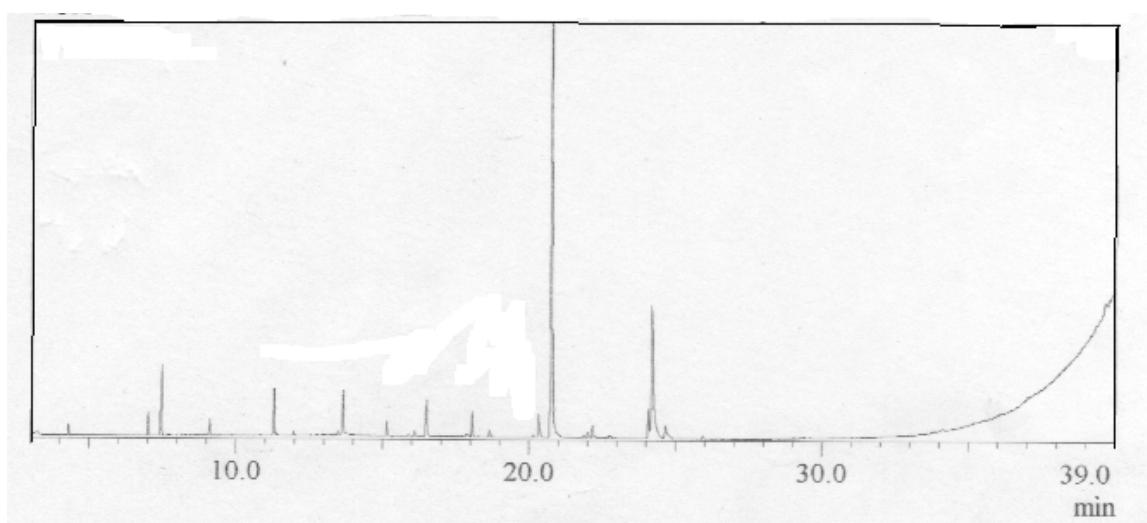
Compostos	Pressões (bar)			
	150	200	250	300
Miristato de metila	1,47	1,45	1,43	1,48
Octadecano	1,08	1,05	1,09	1,04
Palmitoleato de metila	2,71	2,75	2,74	2,7
Hexadecanoato de metila	31,29	31,31	31,3	31,33
Heptadecanoato de metila	1,66	1,66	1,61	1,64
Eicosano	12,73	12,75	12,79	12,72
Linoleato de metila	34,03	34,01	34,09	34,07
Elaidato de metila	4,27	4,24	4,23	4,29
Octadecenoato de metila	7,19	7,16	7,14	7,15
Octadecanoato de metila	1,09	1,09	1,07	1,09
Docosano	1,28	1,27	1,22	1,26
Tetracosano	1,2	1,26	1,29	1,23
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

APENDICE I - Cromatogramas dos compostos aromáticos identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições 40 e 50°C com etanol e 40 e 50 °C sem etanol respectivamente na pressão 150 bar.

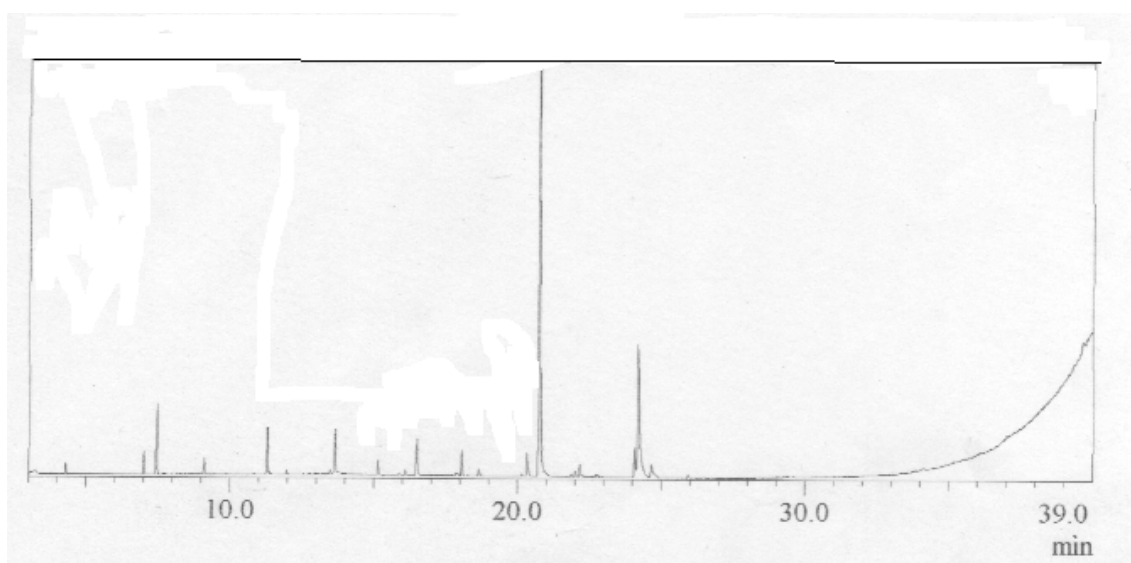
40 °C com etanol - Pressão 150 bar



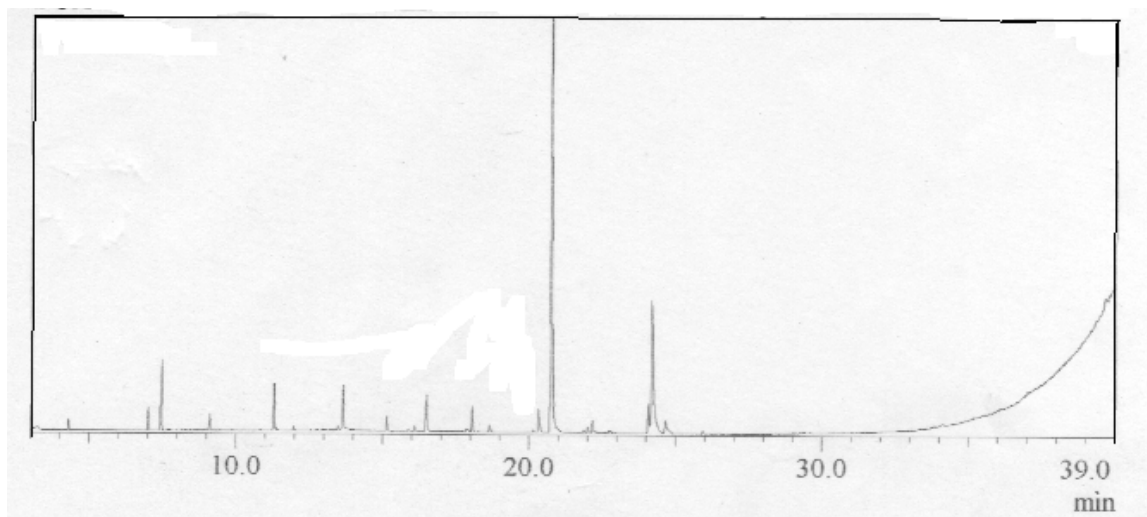
50 °C com etanol - Pressão 150 bar



40 °C sem etanol - Pressão 150 bar



50 °C sem etanol - Pressão 150 bar



APENDICE J - Valores encontrados para os compostos aromáticos de acordo com as pressões – 150, 200, 250 e 300 bar

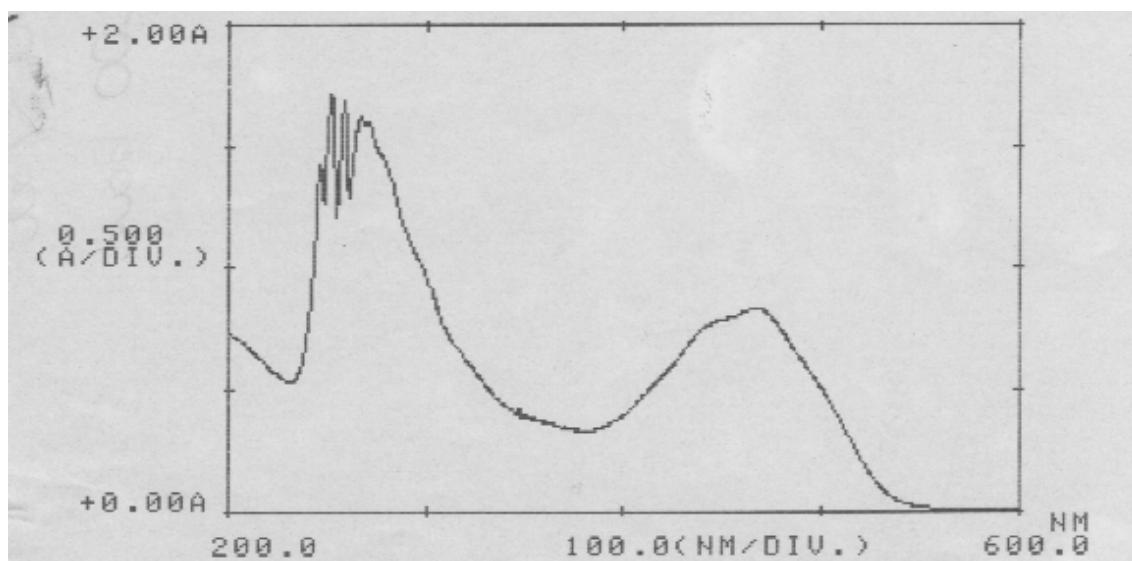
PRESSÃO 150 BAR												
Tratamento	Compostos aromáticos											
	Miristato de metila	Octadecano	Palmitoleato de metila	Hexadecanoato de metila	Heptadecanoato de metila	Eicosano	Linoleato de metila	Elaidato de metila	Octadecenoato de metila	Octadecanoato de metila	Docosano	Tetracosano
40 °C com etanol	1,44 <sup>a</sup>	0,98 <sup>a</sup>	2,91 <sup>a</sup>	31,39 <sup>a</sup>	1,57 <sup>a</sup>	12,74 <sup>a</sup>	34,03 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	7,14 <sup>a</sup>	1,00 <sup>a</sup>	1,29 <sup>a</sup>	1,38 <sup>a</sup>
50 °C com etanol	1,41 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	2,75 <sup>a</sup>	31,37 <sup>a</sup>	1,63 <sup>a</sup>	12,78 <sup>a</sup>	34,06 <sup>a</sup>	4,21 <sup>a</sup>	7,18 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>	1,36 <sup>a</sup>
40 °C sem etanol	1,44 <sup>a</sup>	1,05 <sup>a</sup>	2,77 <sup>a</sup>	31,34 <sup>a</sup>	1,68 <sup>a</sup>	12,79 <sup>a</sup>	34,08 <sup>a</sup>	4,25 <sup>a</sup>	7,13 <sup>a</sup>	1,01 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>
50 °C sem etanol	1,47 <sup>a</sup>	1,08 <sup>a</sup>	2,71 <sup>a</sup>	31,29 <sup>a</sup>	1,66 <sup>a</sup>	12,73 <sup>a</sup>	34,03 <sup>a</sup>	4,27 <sup>a</sup>	7,19 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	1,28 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>
PRESSÃO 200 bar												
Tratamento	Miristato de metila	Octadecano	Palmitoleato de metila	Hexadecanoato de metila	Heptadecanoato de metila	Eicosano	Linoleato de metila	Elaidato de metila	Octadecenoato de metila	Octadecanoato de metila	Docosano	Tetracosano
40 °C com etanol	1,45 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	2,54 <sup>a</sup>	31,94 <sup>a</sup>	1,37 <sup>a</sup>	12,79 <sup>a</sup>	34,02 <sup>a</sup>	4,09 <sup>a</sup>	7,44 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	1,31 <sup>a</sup>	1,14 <sup>a</sup>
50 °C com etanol	1,46 <sup>a</sup>	0,86 <sup>a</sup>	2,55 <sup>a</sup>	31,38 <sup>a</sup>	1,66 <sup>a</sup>	12,74 <sup>a</sup>	34,04 <sup>a</sup>	4,24 <sup>a</sup>	7,34 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	1,35 <sup>a</sup>	1,34 <sup>a</sup>
40 °C sem etanol	1,46 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	2,73 <sup>a</sup>	31,39 <sup>a</sup>	1,63 <sup>a</sup>	12,72 <sup>a</sup>	34,04 <sup>a</sup>	4,27 <sup>a</sup>	7,19 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	1,21 <sup>a</sup>	1,29 <sup>a</sup>
50 °C sem etanol	1,45 <sup>a</sup>	1,05 <sup>a</sup>	2,75 <sup>a</sup>	31,31 <sup>a</sup>	1,66 <sup>a</sup>	12,75 <sup>a</sup>	34,01 <sup>a</sup>	4,24 <sup>a</sup>	7,16 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	1,27 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>
PRESSÃO 250 bar												
Tratamento	Miristato de metila	Octadecano	Palmitoleato de metila	Hexadecanoato de metila	Heptadecanoato de metila	Eicosano	Linoleato de metila	Elaidato de metila	Octadecenoato de metila	Octadecanoato de metila	Docosano	Tetracosano
40 °C com etanol	1,47 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	2,64 <sup>a</sup>	31,78 <sup>a</sup>	1,45 <sup>a</sup>	12,51 <sup>a</sup>	34,08 <sup>a</sup>	4,22 <sup>a</sup>	7,08 <sup>a</sup>	1,10 <sup>a</sup>	1,30 <sup>a</sup>	1,40 <sup>a</sup>
50 °C com etanol	1,45 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	2,54 <sup>a</sup>	31,36 <sup>a</sup>	1,69 <sup>a</sup>	12,79 <sup>a</sup>	34,01 <sup>a</sup>	4,21 <sup>a</sup>	7,23 <sup>a</sup>	1,15 <sup>a</sup>	1,27 <sup>a</sup>	1,33 <sup>a</sup>
40 °C sem etanol	1,47 <sup>a</sup>	1,07 <sup>a</sup>	2,79 <sup>a</sup>	31,33 <sup>a</sup>	1,64 <sup>a</sup>	12,71 <sup>a</sup>	34,01 <sup>a</sup>	4,22 <sup>a</sup>	7,15 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	1,22 <sup>a</sup>	1,30 <sup>a</sup>
50 °C sem etanol	1,43 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	2,74 <sup>a</sup>	31,30 <sup>a</sup>	1,61 <sup>a</sup>	12,79 <sup>a</sup>	34,09 <sup>a</sup>	4,23 <sup>a</sup>	7,14 <sup>a</sup>	1,07 <sup>a</sup>	1,22 <sup>a</sup>	1,29 <sup>a</sup>
PRESSÃO 300 bar												
Tratamento	Miristato de metila	Octadecano	Palmitoleato de metila	Hexadecanoato de metila	Heptadecanoato de metila	Eicosano	Linoleato de metila	Elaidato de metila	Octadecenoato de metila	Octadecanoato de metila	Docosano	Tetracosano
40 °C com etanol	1,48 <sup>a</sup>	0,94 <sup>a</sup>	2,60 <sup>a</sup>	31,45 <sup>a</sup>	1,53 <sup>a</sup>	12,8 <sup>a</sup>	34,15 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	7,19 <sup>a</sup>	1,02 <sup>a</sup>	1,27 <sup>a</sup>	1,44 <sup>a</sup>
50 °C com etanol	1,43 <sup>a</sup>	0,98 <sup>a</sup>	2,59 <sup>a</sup>	31,35 <sup>a</sup>	1,62 <sup>a</sup>	12,8 <sup>a</sup>	34,08 <sup>a</sup>	4,20 <sup>a</sup>	7,25 <sup>a</sup>	1,05 <sup>a</sup>	1,30 <sup>a</sup>	1,35 <sup>a</sup>
40 °C sem etanol	1,44 <sup>a</sup>	1,06 <sup>a</sup>	2,75 <sup>a</sup>	31,36 <sup>a</sup>	1,68 <sup>a</sup>	12,81 <sup>a</sup>	34,00 <sup>a</sup>	4,19 <sup>a</sup>	7,17 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	1,24 <sup>a</sup>	1,27 <sup>a</sup>
50 °C sem etanol	1,48 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	2,70 <sup>a</sup>	31,33 <sup>a</sup>	1,64 <sup>a</sup>	12,72 <sup>a</sup>	34,07 <sup>a</sup>	4,29 <sup>a</sup>	7,15 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>	1,23 <sup>a</sup>

APENDICE L - Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300.

Pressão 150 bar

$\lambda = 467,0$  nm

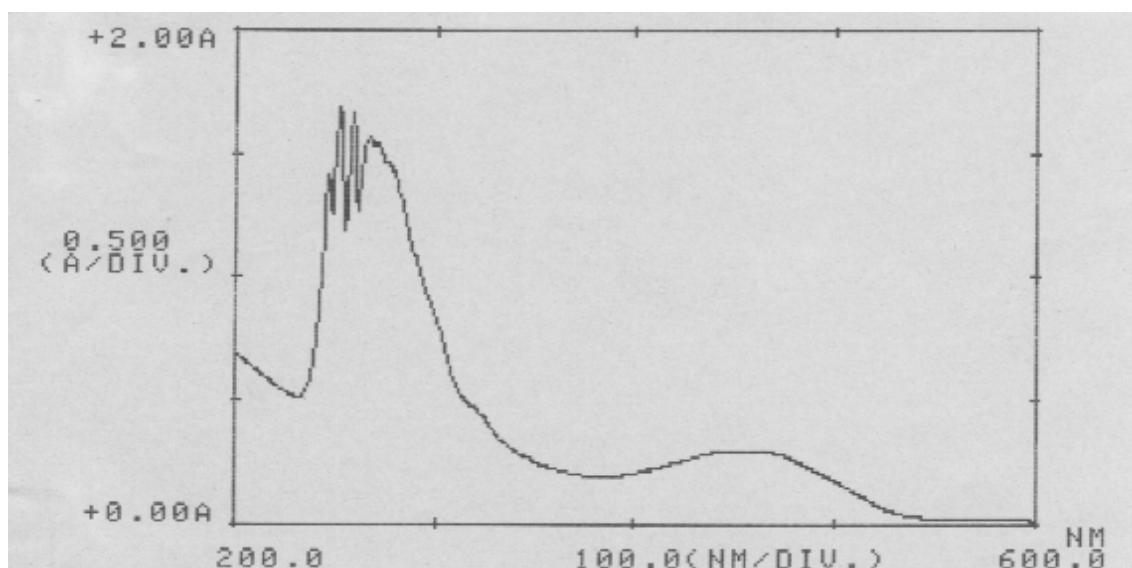
A=0,839



Pressão 200 bar

$\lambda = 449,5$  nm

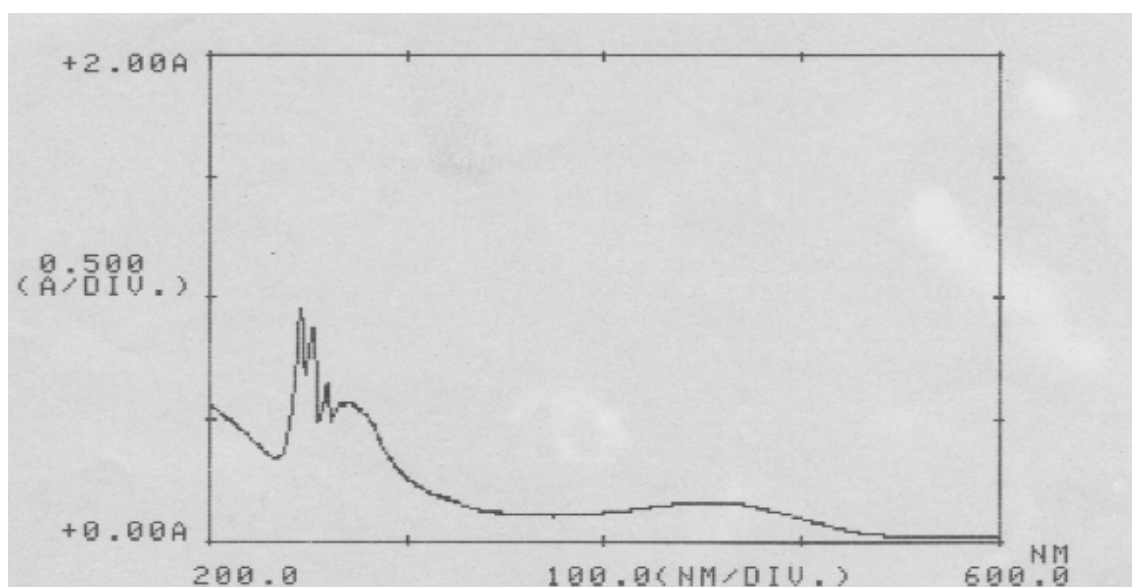
A=0,297



Pressão 250 bar

$\lambda = 445,0\text{nm}$

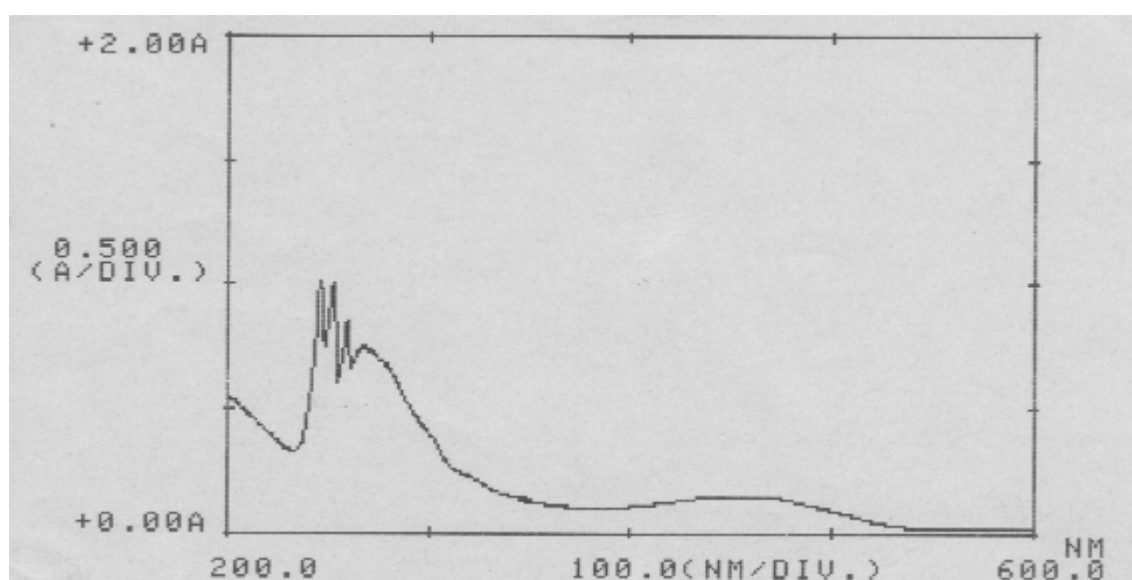
$A = 0,160$



Pressão 300 bar

$\lambda = 447,0\text{nm}$

$A = 0,150$

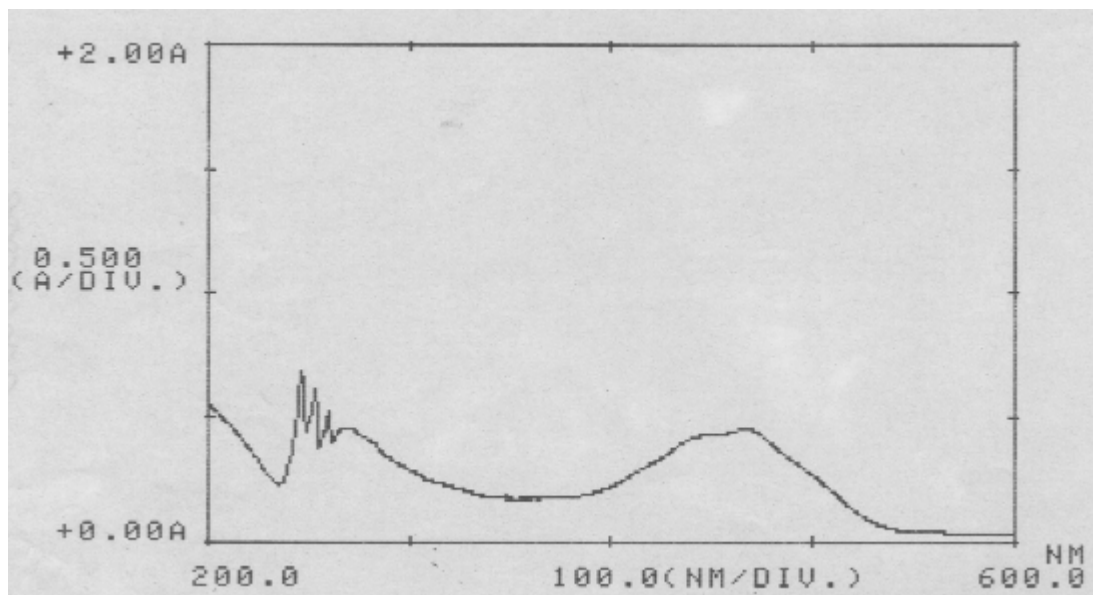


APENDICE M – Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 50 °C com etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

Pressão 150 bar

$\lambda = 467,5\text{nm}$

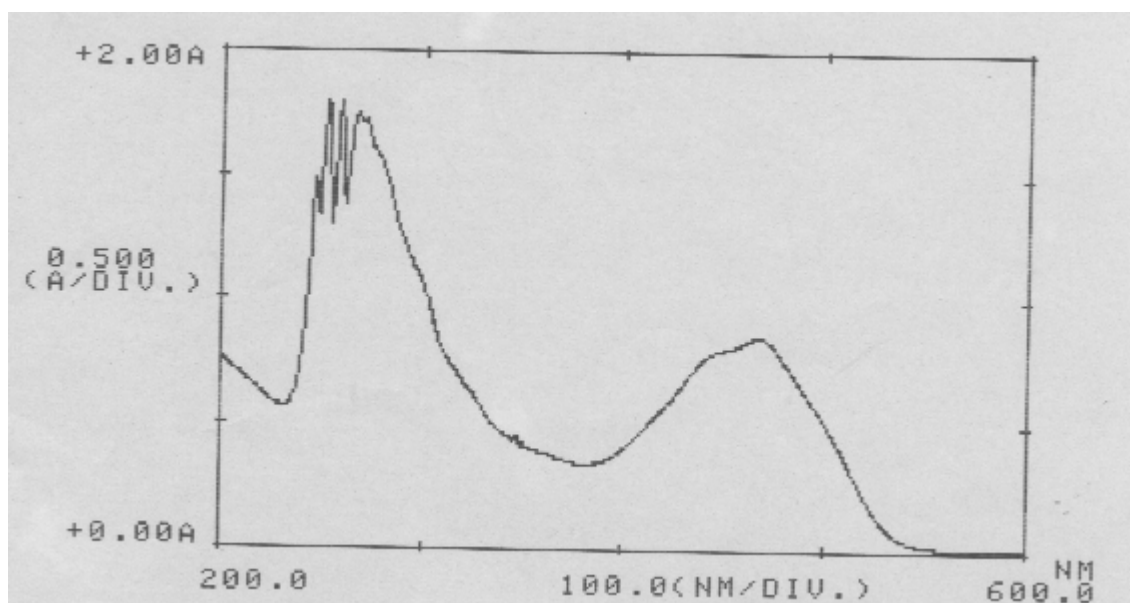
A=0,459



Pressão 200 bar

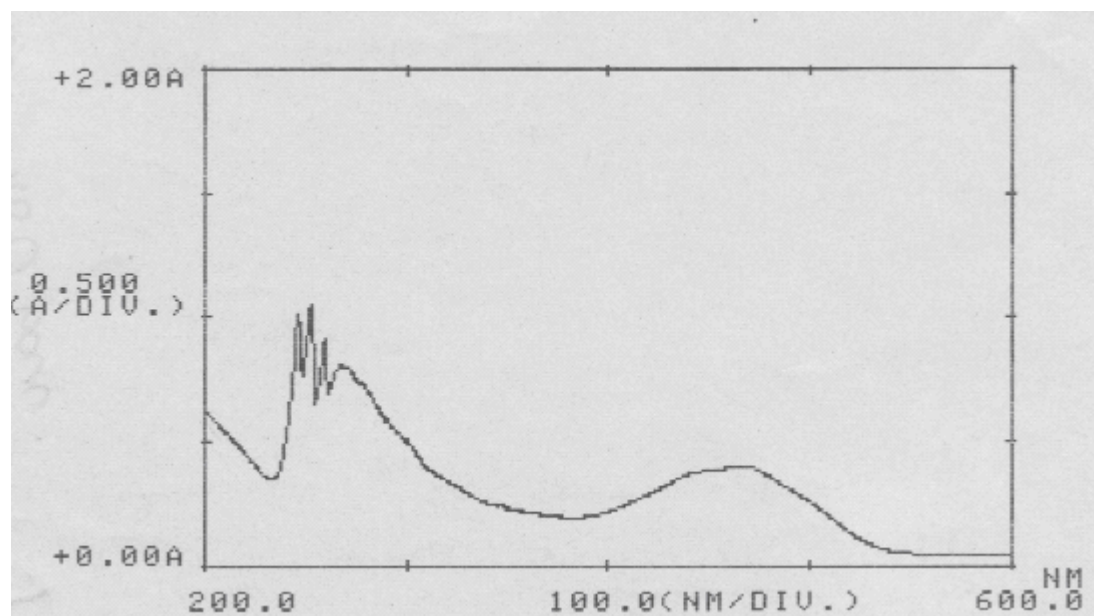
$\lambda = 466,5\text{nm}$

A=0,857

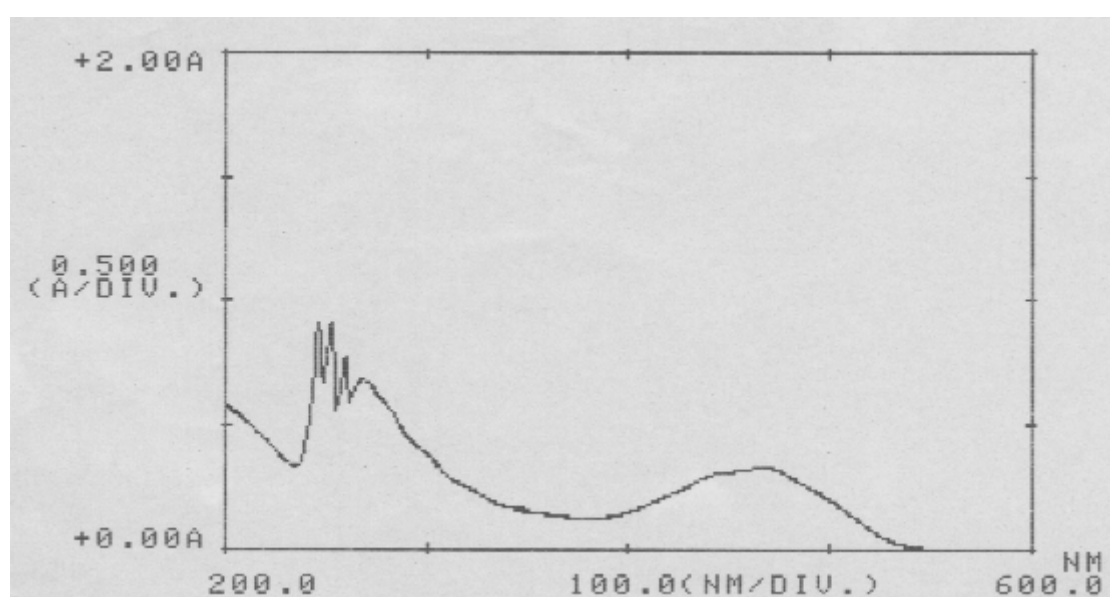




Pressão 250 bar  
 $\lambda = 466,5\text{nm}$   
 $A = 0,405$



Pressão 300 bar  
 $\lambda = 467,5\text{nm}$   
 $A = 0,333$

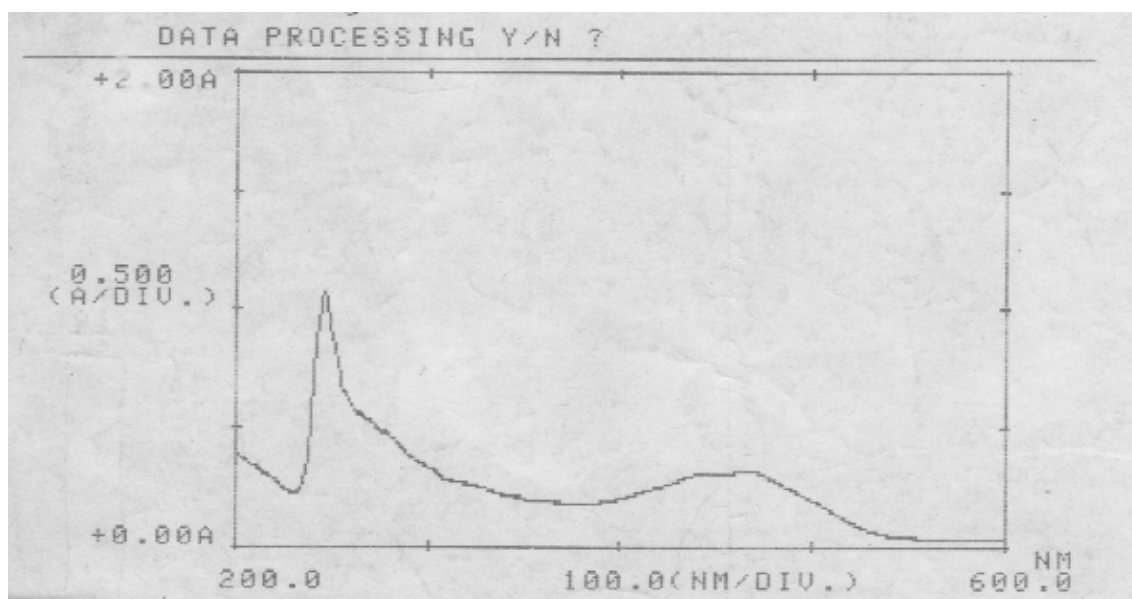


APENDICE N - Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 40 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

Pressão 150 bar

$\lambda = 466,5\text{nm}$

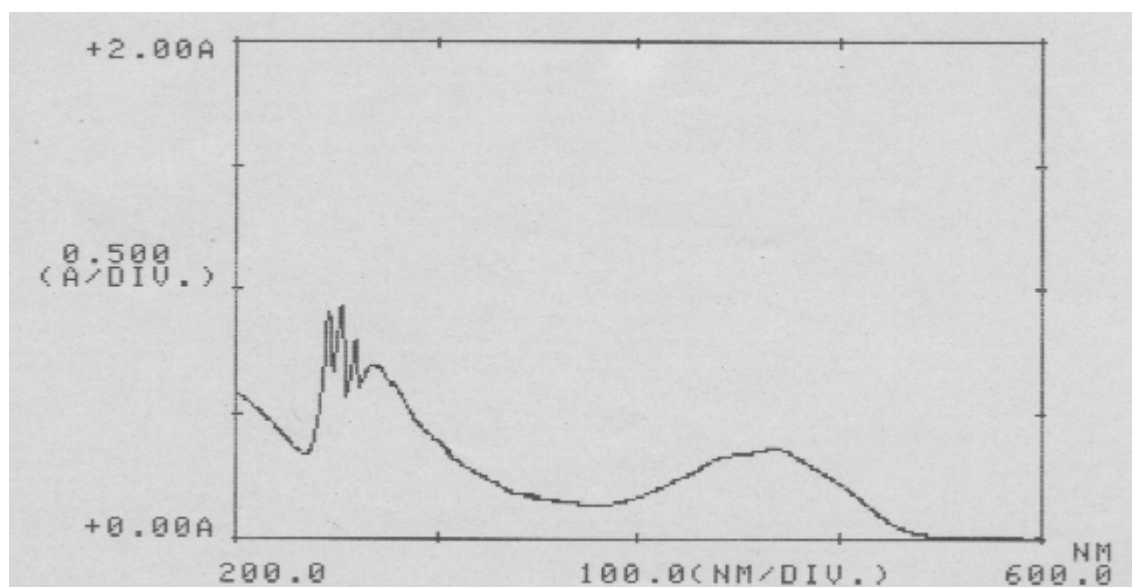
A=0,322



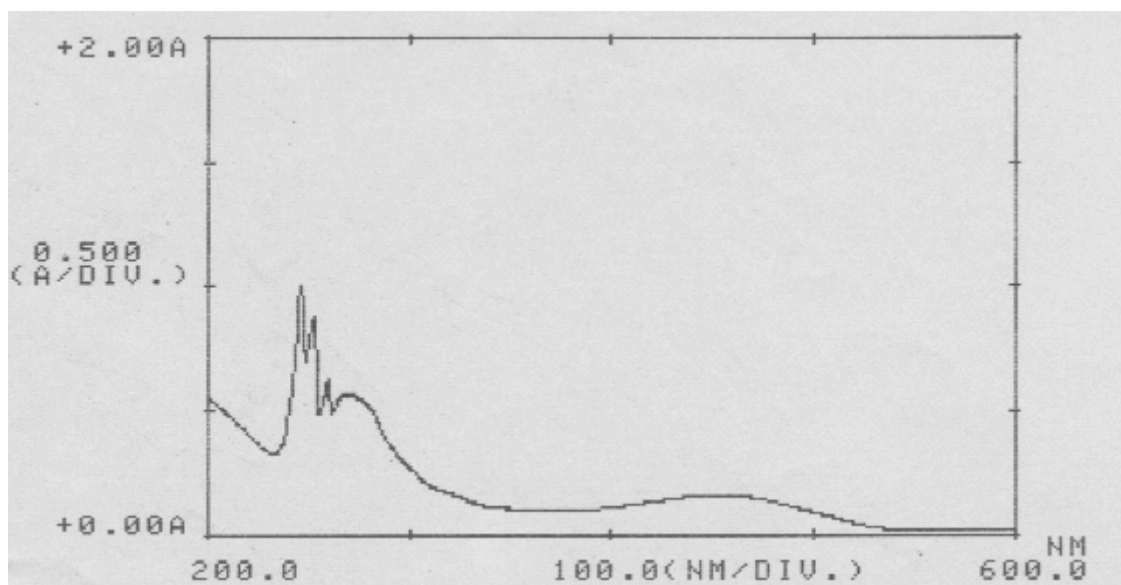
Pressão 200 bar

$\lambda = 467\text{nm}$

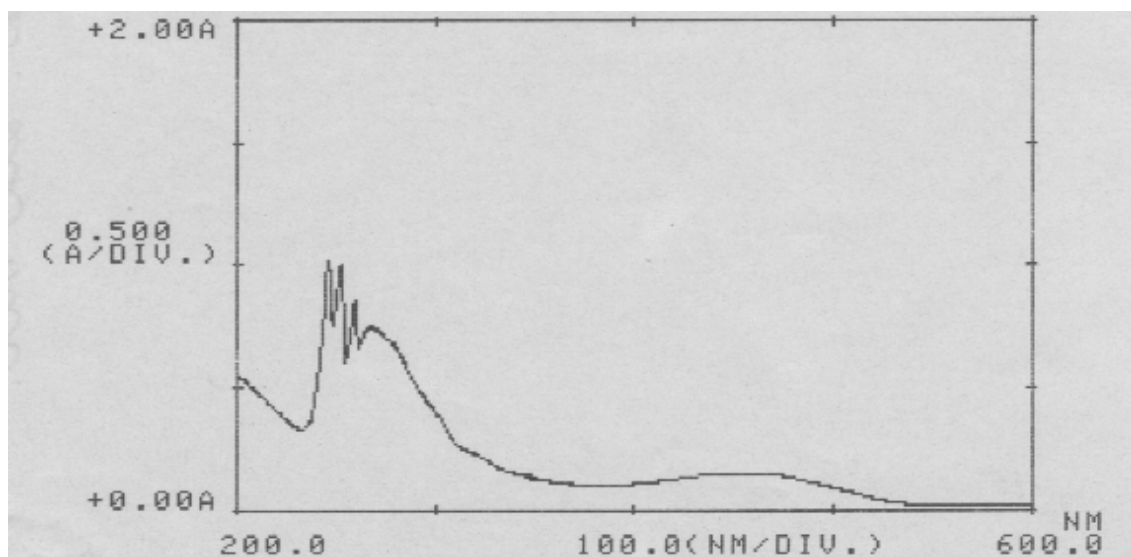
A=0,364



Pressão 250 bar  
 $\lambda = 446,5\text{nm}$   
 $A = 0,159$



Pressão 300 bar  
 $\lambda = 447,0\text{nm}$   
 $A = 0,152$

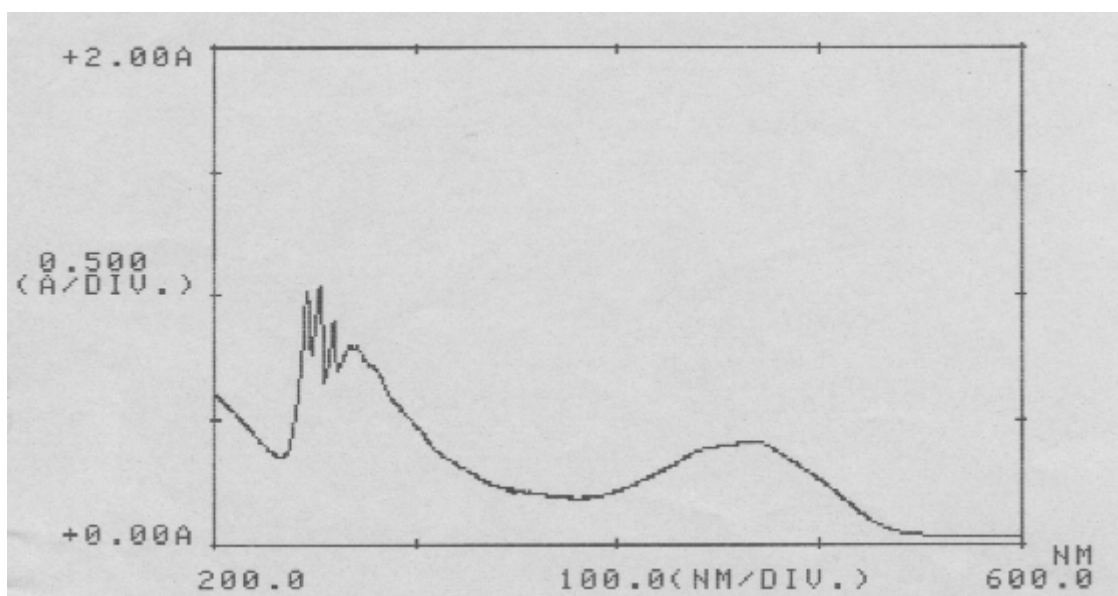


APENDICE O - Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico na condição 50 °C sem etanol nas pressões 150, 200, 250 e 300 bar respectivamente.

Pressão 150 bar

$\lambda = 468,0\text{nm}$

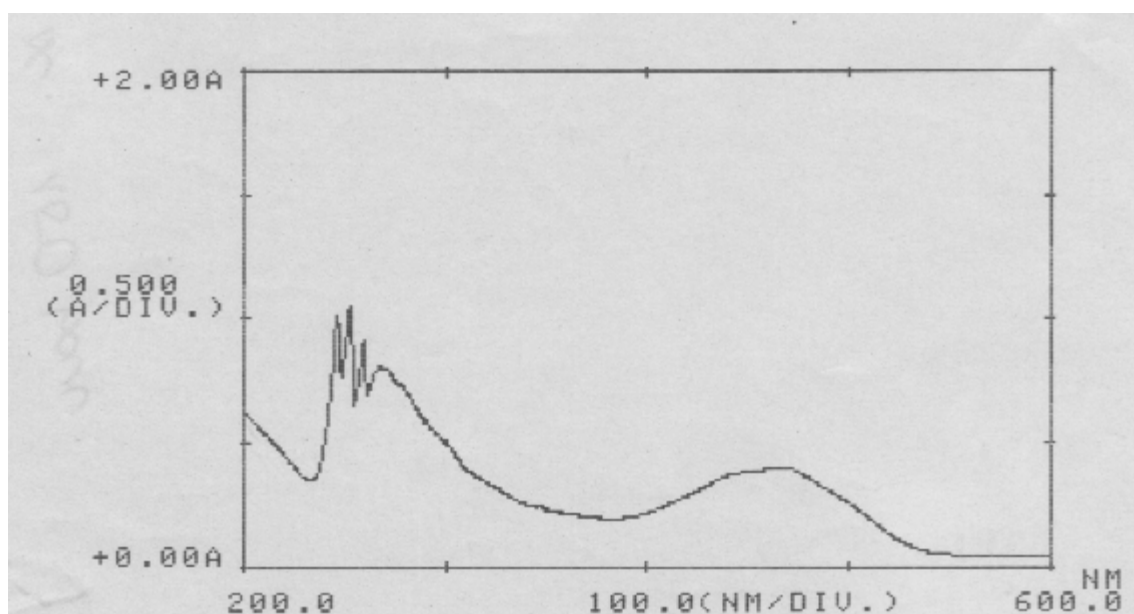
A=0,416



Pressão 200 bar

$\lambda = 466,5\text{nm}$

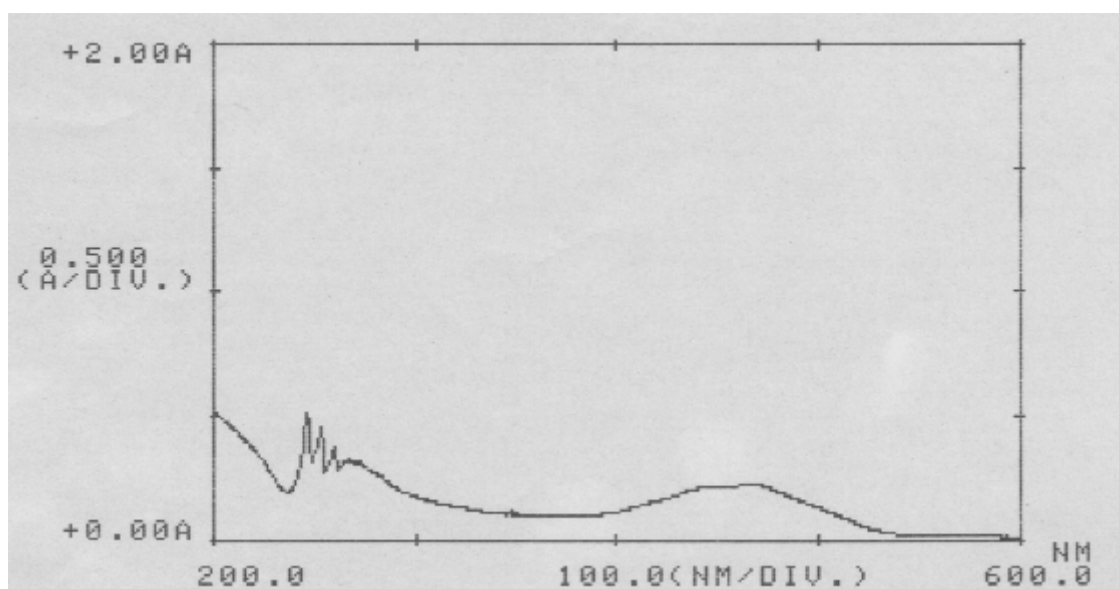
A=0,405



Pressão 250 bar

$\lambda = 466,5\text{nm}$

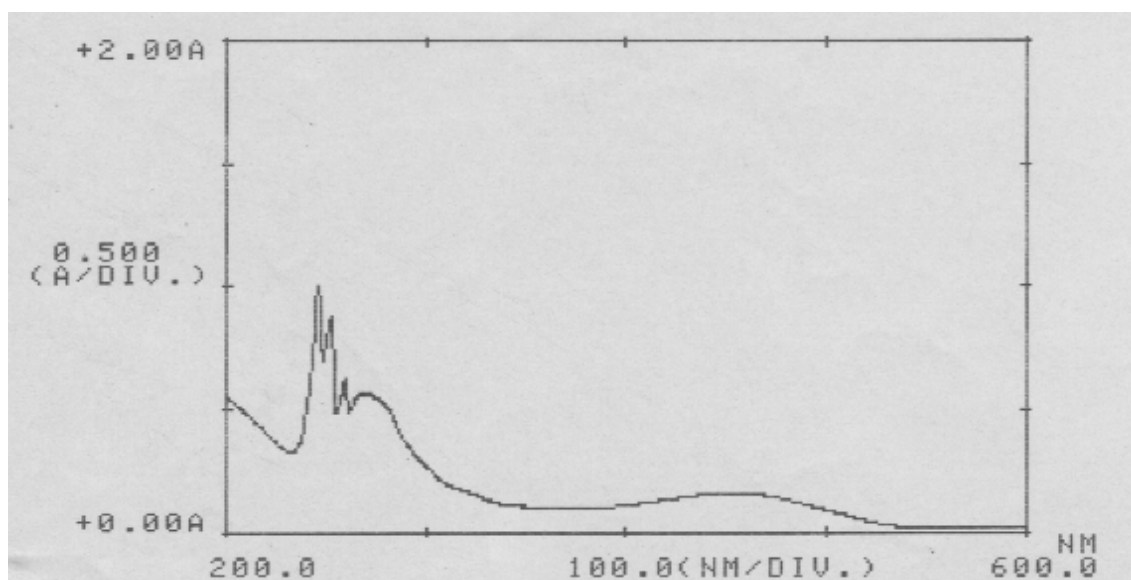
$A = 0,229$



Pressão 300 bar

$\lambda = 446,5\text{nm}$

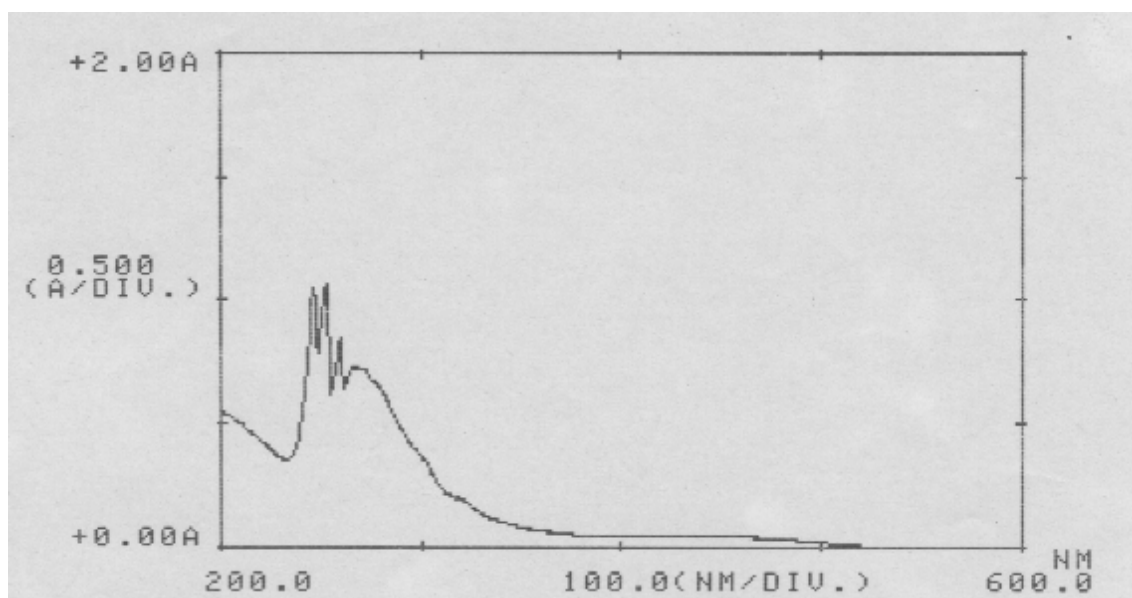
$A = 0,159$



APENDICE P - Curvas dos carotenóides identificados no extrato de camarão obtido no cefalotórax *in natura* pelo método de Ogawa et al (2007) com modificações

$\lambda = 428,5\text{nm}$

$A = 0,051$



APENDICE Q - Base de cálculo para a concentração de carotenos na matriz sólida.

$$\frac{\mu\text{g de carotenóide}}{\text{g sólido}} = \frac{\text{absorbância} \times (\text{volume solução} \times 10^6)}{100 \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{massa de amostra}} * \frac{\text{g extrato}}{\text{g sólido}}$$

Para o experimento 50 °C com etanol à 200 bar:

A=0,857

V=20 ml

Massa da amostra=0,0898 g

Massa do extrato= 1,75g

Massa do sólido= 44,54 g

$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2100$  (astaxantina) e  $2592$  ( $\beta$ -caroteno)

Substituindo os valores:

$$\frac{\mu\text{g de astaxantina}}{\text{g sólido}} = \frac{0,857 \times 20\text{ml} \times 10^6}{10^2 \times 2100 \times 0,0898\text{g}} * \frac{1,75\text{ g}}{44,54\text{ g}} = \frac{36,35\text{ ug de astaxantina}}{\text{g de sólido}}$$

$$\frac{\mu\text{g de } \beta\text{-caroteno}}{\text{g sólido}} = \frac{0,857 \times 20\text{ml} \times 10^6}{10^2 \times 2592 \times 0,0898\text{g}} * \frac{1,75\text{ g}}{44,54\text{ g}} = \frac{29,45\text{ ug de } \beta\text{-caroteno}}{\text{g de sólido}}$$