



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

**IMPREGNAÇÃO EM AMIDO DOS CAROTENOS EXTRAÍDOS DA TORTA
DO MESORCAPO DO DENDÊ USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO**

BELÉM – PARÁ

2015



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

JAQUELINE DE FÁTIMA CABRAL MORAES

**IMPREGNAÇÃO EM AMIDO DOS CAROTENOS EXTRAÍDOS DA TORTA
DO MESORCAPO DO DENDÊ USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, como um requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora

Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa

BELEM – PARÁ

2015

JAQUELINE DE FÁTIMA CABRAL MORAES

**IMPREGNAÇÃO EM AMIDO DOS CAROTENOS EXTRAÍDOS DA TORTA
DO MESORCAPO DO DENDÊ USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, como um requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora

Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa

DATA DE AVALIAÇÃO: 31/08/2015

CONCEITO: APROVADO.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(FEA/ITEC/UFPA – Membro Externo)

Profa. Dra. Orquídea Vasconcelos dos Santos
(FANUT/ICSA/UFPA – Membro Suplente)

Aos meus pais João (*In Memoriam*) e Lúcia Cleide, minhas irmãs Fabrícia Kelly, Francianny Keyla, Fransuelem Kedma e Rosicleide e minha sobrinha Náyra Luize que sempre estiveram e sempre estarão presentes em cada passo que darei em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força espiritual que me concedestes para a realização desse trabalho e superação das dificuldades, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino e meu guia nas horas de angústia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

A empresa Vale por apoiar e fomentar parte dessa pesquisa

A empresa Biopalma S.A. pelo suporte e disponibilidade para realização desse trabalho.

A minha orientadora, Prof^ª. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa que me acolheu por seis longos anos, sempre muito dedicados em transmitir seus conhecimentos. Tenha certeza que grande parte da profissinal que sou devo a você.

Ao Prof. Dr. Luiz Ferreira de França pela enorme paciência e dedicação em repassar seus conhecimentos sempre que solicitado e de nunca desistir da formação de profissionais melhores, além de suas contibuições nesta pesquisa.

Ao professor Dr. Rosinelson Pena pelo seu empenho como professor e exemplo de profissionalismo e ética, e pelas importantes contribuições como banca.

À todos da família LAPESCA e LAFAMI, e seus coordenadores, que sempre estiveram dispostos a contribuir com o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, ao Luã Oliveira, Rafaela Cristina, Paula Mória, Cleidiane Araújo e a minha querida amiga Mayara Martins, sempre incansável e companheira em todos os momentos.

Agradeço ao LAOS e suas quatro gerações que fiz parte, aprendi com cada uma delas a conviver com as diferenças e em harmonia. Agradeço principalmente a equipe que compartilhou os momentos difíceis que surgiram com este trabalho, aos meus “filhos” postigos Cesar Mesquita, Adriane Lago, Karina Rodrigues, Rômulo Almeida, Ramon Barros, Brenda Honorato, Milena Costa, Samir Nabiça, Renan Tupinambá, Karoline Vitor, Lucas Primo e demais companheiros de trabalho. Agradeço em especial ao meu amigo e cúmplice Adriano Marçal. Esteja certo que não podia ter tido melhor companheiro e parceiro de laboratório nesses seis anos de LAOS.

A minha amiga guerreira e de longa data Verônica Bezerra, saiba que sempre fará parte da minha vida.

A todo auxílio e préstimo para a realização de minhas análises Cesar Mesquita e José Sebastião Cidreira Vieira.

Aos meus pais, João Moraes (*In Memoriam*) e Lúcia Cleide pela determinação e luta para a minha formação, e a todo apoio e carinho que sempre deram a mim e minhas irmãs, amo vocês, ao meu cunhado Rubenson Paulo. Pai, você não está presente fisicamente, mas saiba que você se faz presente em minha vida todos os dias, tanto em meu pensamento, coração e caráter. Muito obrigada.

Aos meus avós que tanto amo, Plínio Cabral e Odete Rosely, por todo carinho e bondade.

As minhas irmãs (Kelly, Keyla, Kedma e Rosi) por serem minhas parceiras em todas as horas, eu as amo. Aos meus irmãos de coração Ernesto Luiz, Danielly Oliveira, Mayara Martins.

A minha tão amada sobrinha Náyra Luize, que mesmo sem saber falar e inconscientemente me motivou nos dias de desânimo e tristeza com sua simples alegria ao me ver.

Ao meu noivo, Rogério Vieira, por todo apoio, carinho, paciência e companheirismo, até mesmo nos dias nublados que apareceram nesses cinco anos de convivência e amor.

Aos meus queridos amigos Fernanda Wariss, Francileni Gomes, Leonardo Pessoa, Ana Paula Campos, Patrícia Yoshino, Luana Eliza, Bruno Akio, Bárbara Costa, Larissa Borges, Priscila Silva, Rebeca Costa, Priscila Maia, Caroline Santos, Tatiana Tolosa, Mariana Avelar, Daniel Gonçalves, Priscila Alamar, Anny do Rosário, Allena Gonçalves, Elem Caramês, Marcelo Cardoso, tia Rosalinda, Leni Botelho, Elano, Mayara Tocantins, Wanderley Aleixo, Luana Aragão, Keithiane Carvalho, Leidiane Nogueira, Luciana Backsmann e Katherine Figueiredo pelas lembranças agradáveis e felizes que sempre tivemos.

A todos que foram citados e aqueles aos quais os nomes não apareceram, mas que sabem que fizeram parte dessa caminhada, o meu muito obrigado. Não tenho e nunca terei como agradecer-los como merecem.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim.
Agradeço todas as dificuldades que enfrentei. Não fosse por elas não teria saído do
lugar... As facilidades nos impedem de caminhar.”

Chico Xavier

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma geral de obtenção do óleo de palma (FAO, 2002).....	17
Figura 2 - Interação dos carotenos com membranas biológicas (JOMOVA, VALKO, 2013).....	20
Figura 3 - Estrutura química do β -caroteno (SÓLYOMA et al., 2014)	21
Figura 4 - Diagrama de um processo de extração de fluido supercrítico (MEIRELES, 2009).....	22
Figura 5 - TMD <i>in natura</i> (A) e TMD seca a 60°C por 24 horas (B) (Fonte: autor)	34
Figura 6 - Esquema da unidade usada no processo de extração-impregnação (Fonte: autor)	35
Figura 7 - Recipiente de aço inox usado na etapa de coleta do soluto (Fonte: autor)	36
Figura 8 - Comportamento das extrações do óleo da TMD em diferentes condições de pressão e temperatura (Fonte: autor)	38
Figura 9 - Comportamento da taxa de extração supercrítica do óleo da TMD (Fonte: autor)	39
Figura 10 - Comportamento dos carotenos totais no óleo extraído em condições supercríticas (Fonte: autor).....	40
Figura 11 – Esquema do extrator no processo de extração-impregnação em leito fixo da TMD e do amido usado no processo de impregnação (Fonte: autor).....	48
Figura 12 – Amido impregnado usado na avaliação de estabilidade dos carotenos (Fonte: autor).....	49
Figura 13 - Amido de milho (A), amido de milho impregnado (B), leito antes da impregnação (C) e após a impregnação (D) (Fonte: autor)	54
Figura 14 – Concentração de óleo e carotenos impregnados no amido de milho em regime estático	55
Figura 15 - Massa de óleo impregnada no amido de milho em PRE e PRD.....	59
Figura 16 - Concentração de caroteno impregnado no amido em PRE e PRD	59
Figura 17 - Eficiência da impregnação de carotenos em diferentes condições	60
Figura 18 - Degradação de carotenos do amido de milho impregnado submetido a diferentes temperaturas.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de óleo de palma no Brasil	17
Tabela 2 - Produção de dendê no estado do Pará	18
Tabela 3 - Recomendação de consumo diário para a vitamina A	21
Tabela 4 - Características físico-químicas da TMD	51
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos do amido de milho utilizado	53
Tabela 6 - Análise colorimétrica do amido de milho antes da impregnação.....	54
Tabela 7 - Aplicações de produção de partículas lipídicas sólidas utilizando a tecnologia supercrítica.....	56
Tabela 8 - Dados experimentais para os balanços de massa em PRE e PRD.....	58
Tabela 9 – Parâmetros de cor do amido de milho impregnado em PRE.....	61
Tabela 10 - Parâmetros de cor do amido de milho impregnado em PRD	62

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	12
ABSTRACT	13
INTRODUÇÃO GERAL	12
CAPÍTULO I – ESTADO DA ARTE	16
1.1 DENDÊ.....	16
1.2 CAROTENOS	19
1.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	22
1.4 AMIDO.....	23
1.5 ALIMENTOS ENRIQUECIDOS	24
REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO II – EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA TORTA DO MESOCARPO DE DENDÊ COM CO₂ SUPERCRÍTICO	31
RESUMO.....	31
ABSTRACT	32
2.1 INTRODUÇÃO	33
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	34
2.2.1 Matéria-prima.....	34
2.2.2 Extração supercrítica do óleo da TMD.....	35
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
2.3.1 Cinética de extração supercrítica do óleo da TMD	37
2.3.1.1 <i>Efeito da densidade do CO₂ sobre a cinética de extração</i>	<i>37</i>
2.3.1.2 <i>Comportamento do teor de carotenos</i>	<i>39</i>
2.4 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO III – PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE CAROTENOS NO AMIDO DE MILHO COM CO₂ SUPERCRÍTICO	44
RESUMO.....	44
ABSTRACT	45
3.1 INTRODUÇÃO	46

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.2.1 Matéria-prima	47
3.2.1.1 <i>Caracterização física e físico-química dos materiais</i>	47
3.2.2 Processo de impregnação	48
3.2.3 Análise dos produtos do processo de extração-impregnação	49
3.2.4 Avaliação da cinética de degradação do caroteno impregnado no amido	49
3.2.5 Avaliação estatística	50
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.3.1 Características física e físico-química dos materiais	51
3.3.1.1 <i>Características físico-química da TMD</i>	51
3.3.1.2 <i>Características físico-químicas e físicas do amido de milho</i>	52
3.4 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO	54
3.4.1 Impregnação em regime estático (PRE)	55
3.4.2 Impregnação em regime dinâmico (PRD)	57
3.4.3 Balanço de massa nos processos de extração-impregnação	57
3.5 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DO AMIDO IMPREGNADO.....	61
3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA.....	62
3.7 CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS	66
CONCLUSÃO GERAL	69
REFERÊNCIAS	70
ANEXOS	77
ANEXO III. A – MASSA DE ÓLEO EXTRAÍDO DA TMD (G)	77
ANEXO III.B – TAXA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO DA TMD ($\Delta m/\Delta t$)	77
ANEXO III.C – CAROTENOS TOTAIS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DA TMD.....	78
ANEXO III.D – CONCENTRAÇÃO DE CAROTENOS APÓS A CINÉTICA DE ESTABILIDADE TÉRMICA	78

RESUMO GERAL

O processo de impregnação tem utilizado a tecnologia supercrítica para agregar diversos compostos que promovem benefícios a saúde dos consumidores, em especial a incorporação de compostos bioativos e no enriquecimento nutricional, estabelecendo desta forma, novos paradigmas à indústria de alimentos. Nesse trabalho o processo de impregnação foi realizado por dois processos distintos, em regime estático (PRE) e em regime dinâmico (PRD), onde a vazão, pressão e temperatura do CO₂ foram 1,0 L/min, 250 bar e 50°C, respectivamente. Os ensaios realizados avaliaram a possibilidade do uso da tecnologia supercrítica na impregnação dos carotenos em amido de milho, a partir de um resíduo industrial (torta do mesocarpo de dendê), através de balanço de massa dos processos (PRE e PRD), da colorimetria tristimulus (L*, a* e b*) dos amidos impregnados; e a estabilidade térmica dos carotenos impregnados em amido de milho no processo mais eficaz (100, 120 e 150°C por 40 min). Ao avaliar os resultados encontrados, permitiu-se afirmar que o processo de impregnação em regime estático (PRE) é mais eficaz que o processo em regime dinâmico (PRD) na retenção de carotenos em amido de milho, o qual apresentou uma impregnação de 21 µg/ g de amido para a PRE e 2,60 µg/ g de amido para a PRD. No estudo de estabilidade térmica, os carotenos impregnados pelo PRE apresentaram ≈ 9% e ≈13% da concentração residual ao serem submetidos a 150°C, e 100 e 120°C, respectivamente.

Palavras-chave: extração supercrítica, impregnação, amido, caroteno, resíduo de dendê

ABSTRACT

The impregnation process has been using supercritical technology in order to aggregate several compounds that bring benefits to consumers' health, especially the imputing of bioactive compounds and nutritional enrichment, thus stablishing new paradigms for the food industry. In this paper, the impregnation process ran through two distinct processes, static regime (PRE) and dynamic regime (PRD), in which flow, pressure and temperature of CO₂ were 1.0 L/min, 250 bar and 50°C, respectively. The tests assessed the possibility of using supercritical technology for impregnation of carotenes on maize starch from an industrial residue (palm mesocarp cake), through mass balance of dynamic and static processes; tristimulus colorimetry (L*, a* e b*) of impregnated starch; and thermal stability of impregnated carotenes in maize starch in the most efficient process (100, 120 and 150°C for 40 min). By analyzing the results, we found that the impregnation process in static regime (PRE) is more efficient than the extraction-impregnation process in dynamic regime (PRD) in retaining carotenes into maize starch, which had an impregnation of 21 µg/ g of starch for PRE and 2.60 µg/ g of starch for PRD. In the thermal stability analysis, PRE impregnated carotenes had ≈ 9% and ≈13% of residual concentration when submitted to 150°C, 100 and 120°C, respectively.

Keywords: supercritical extraction, impregnation, starch, carotene, palm residue

INTRODUÇÃO GERAL

A região Norte do Brasil apresenta uma variedade de oleaginosas que têm em sua composição componentes ativos, de elevado valor agregado. Dentre essas variedades destaca-se o dendezeiro, que é uma planta tropical, perene e que pode ser utilizada como meio de preservação ambiental, por apresentar grande produtividade e eficiência energética, além de contribuir para a redução das alterações climáticas por meio do sequestro de carbono. Seus frutos possuem um óleo rico em carotenoides que tem ação benéfica à saúde, devido sua atividade pró-vitáminica A, além de desempenhar papel importante como antioxidante (SILVA et al., 2010, SO; EF, 2013).

No Pará, há uma área de aproximadamente 116 mil hectares de plantio dessa palmeira. Para um plantio de um hectare de dendê, há uma produção média de 20 toneladas de biomassa por ano, sendo 13% de torta do mesocarpo do dendê (TMD). Atualmente, na cadeia produtiva do dendê, verifica-se que carotenos presentes no óleo aderido à TMD não é aproveitado (GLASS, 2013).

A “tecnologia verde” é uma das alternativas para a remoção de constituintes termosensíveis de matrizes naturais, como é o caso dos carotenoides, ou ainda, na impregnação e/ou adsorção desses componentes menores em materiais que podem ser melhor utilizados, quer seja, no setores de alimentos, farmácia, química, entre outros. Um exemplo é o desenvolvimento de curativos de base natural e a impregnação de compostos orgânicos em filmes para a preparação de polímeros ativos a serem utilizados como embalagens de alimentos (DIAS et al., 2011, OFORI-BOATENG; LEE, 2013, TORRES et al., 2014).

A extração supercrítica é um método de extração que utiliza, geralmente, o dióxido de carbono (CO_2) como fluido supercrítico, por ser atóxico, não inflamável, inerte, não deixar resíduos de solventes nos produtos e não gerar resíduos. Este método de extração é de grande eficiência, pois mantém as propriedades funcionais do material termosensível, como na extração de óleo e carotenos, e compostos bioativos que possuem boa afinidade com estruturas proteicas e carboidratos (WEI et al., 2005, VALLE; URREGO, 2012, SHI et al., 2013).

Dentre os carboidratos destaca-se o amido, que é um produto amplamente difundido na dieta mundial, por apresentar características satisfatórias de viscosidade específica, estabilidade ao congelamento e descongelamento, tolerância a condições de processamento, estabilidade à longa vida de prateleira, entre outros. Em meio aos amidos

de diferentes fontes alimentícias, o amido de milho tem sido utilizado em processos de impregnação em ambiente supercrítico, com intuito de impregnar constituintes, como óleo de linhaça e ácido oleico, em sua estrutura. Aplicações da extração supercrítica e impregnação nessas condições têm sido realizadas, promovendo o melhoramento de produtos existentes, a obtenção de compostos de alto valor agregado e a impregnação de compostos bioativos em outras matrizes alimentícias (TOMASKO et al., 2003, COMIN; TEMELLI; SALDAÑA, 2012, FAO, 2014). A partir do exposto, este trabalho tem como objetivo estudar o processo extração do óleo da torta do mesocarpo do dendê (TMD) e a impregnação em amido de milho dos carotenos extraídos da TMD via tecnologia de extração supercrítica.

CAPÍTULO I – ESTADO DA ARTE

1.1 DENDÊ

O dendezeiro é cultivado no Brasil desde o século XVII, sendo atualmente utilizadas nos plantios às espécies *Elaeis guineensis* Jacq, de origem africana e *Elaeis oleifera* (kunth) Cartés, de origem americana, conhecida com o Dendê do Pará ou Palma de óleo, e híbridos dessas espécies. A palma de óleo é uma planta tropical do grupo das monocotiledôneas, pertencente às angiospermas, ou seja, apresenta um embrião com apenas um cotilédone e raiz fasciculada (raiz ramificada). Define-se com uma planta perene que pode ser utilizada como meio de preservação ambiental, devido à eficiência de uso da terra, produtividade e eficiência energética, além de contribuir positivamente para efeitos das alterações climáticas, através do sequestro eficaz de carbono. No desenvolvimento dessa oleaginosa alguns fatores climáticos são interferentes, tais como: a temperatura do ar, a insolação e a precipitação pluvial, pois a deficiência hídrica elevada, baixas temperaturas e má distribuição das chuvas são prejudiciais ao desenvolvimento e a produtividade da cultura (MAPA, 2011; SO; EF, 2013).

O desenvolvimento de pesquisas dessa cultura impulsionou o estabelecimento de grandes áreas de cultivo de dendê, e como consequência promoveu o desenvolvimento de tecnologias para o processamento mecanizado em grande escala, o que resultou na divisão do processo para a obtenção de um produto de qualidade aceitável para o comércio internacional de óleo comestível (SO; EF, 2013).

O processamento do óleo de palma se caracteriza pela recepção dos frutos frescos, esterilização, debulha dos cachos e prensagem dos frutos para a liberação do óleo bruto (processo de liberação do óleo de palma no fruto, através da ruptura ou quebra das células da oleaginosa, conhecido como digestão), como é mostrado na Figura 1.

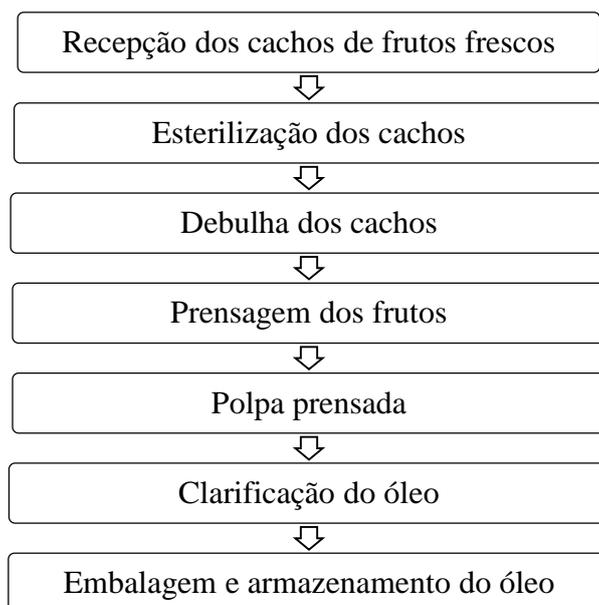


Figura 1 - Fluxograma geral de obtenção do óleo de palma (FAO, 2002)

Países como Malásia e Indonésia são os maiores produtores mundiais e exportadores de óleo de palma, com 84% e 90% de participação da produção mundial, respectivamente. O Brasil está em 11º lugar no ranking mundial da produção de óleo de palma, onde o país atingiu um valor de 340 mil toneladas somente no ano de 2012, pode-se notar um crescimento superior a 100% quando comparado com 10 anos antes, quando a produção de óleo foi de 160 mil toneladas de óleo de palma, como mostrado na Tabela 1 (TRANBARGER et al., 2012; SO; EF, 2013; USDA, 2014).

Tabela 1 - Produção de óleo de palma no Brasil

Ano	Produção de óleo (ton)	Taxa de crescimento (%)
2000	110.000	1,85
2001	118.000	7,27
2002	129.000	9,32
2003	142.000	10,08
2004	160.000	12,68
2005	170.000	6,25
2006	190.000	11,76
2007	205.000	7,89
2008	230.000	12,20
2009	250.000	8,70
2010	270.000	8,00
2011	310.000	14,81
2012	340.000	9,68
2013	340.000	0,00
2014	340.000	0,00

Fonte: USDA (2014)

Na região norte, o desenvolvimento da dendeicultura na amazônica, que já acontece industrialmente desde a década de 1990, ocorre por meio de uma regulamentação de políticas públicas no setor, devido ao fomento financeiro do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (Pronaf Eco Dendê), que promove a integração da agricultura familiar com grandes empresas produtoras de óleo de palma, onde se estipula uma parceria mínima de 25 anos. As empresas, por sua vez, se beneficiam com incentivos fiscais na produção de biodiesel, através do Selo Combustível Social, e os pequenos produtores se beneficiam ao serem colocados numa nova escala de produção agroindustrial (GLASS, 2013).

No Pará, esse estímulo financeiro do Pronaf Eco Dendê aumentou a participação da agricultura familiar no cultivo do dendê na região nordeste, onde 37 municípios já se adequaram à atividade, segundo o Zoneamento Agroecológico do Dendê, o que totaliza uma área de aproximadamente 116 mil hectares de plantio entre a agricultura familiar e o setor empresarial (Tabela 2) (GLASS, 2013).

Tabela 2 - Produção de dendê no estado do Pará

Empresa	Municípios	Área plantada (ha)	Capacidade instalada (ton/dia)	Projetos de expansão (ha)
Agropalma	Acará, Moju e Tailândia	45.000	201	50.000
Biopalma	Abaetetuba, Acará, Concórdia do Pará, Moju, Tomé Açu e São Domingos do Capim	42.000	40	80.000
Yossan	Santa Isabel do Pará	16.000	-	20.000
Denpasa	Santa Bárbara do Pará	6.000	12	10.000
Marborges	Moju	5.000	20	10.000
Dentauá	Concórdia do Pará, Santo Antônio do Tauá	4.000	-	6.000
Petrobras/Galp	Moju Tailândia, Tomé-Açu, Acará, Concórdia do Pará, Bujaru e Abaetetuba	4.000	-	75.000
ADM	São Domingos do Capim	3.000	-	50.000
Palmasa	Igarapé Açu	3.000	28	8.000
Outros		12.000	-	20.000
Total		140.000	340	329.000

Fonte: GLASS (2013)

O óleo bruto obtido da prensagem do dendê, também conhecido como óleo de palma, possui destaque por apresentar uma concentração significativa de carotenos, em média de 500-700 µg/ g de óleo, que auxiliam na estabilidade do óleo e apresentam

influência sobre o aspecto nutricional do fruto. Em indústrias extratoras de óleo, o processamento comumente utilizado gera uma torta com uma fração de óleo residual e pode atingir de 3-7%, o qual possui um elevado teor de carotenos, entre 4000 e 6000 µg/g de óleo, uma quantidade muito superior ao valor presente no óleo bruto, em torno de 500-700 mg/kg. Na literatura, esta fibra também é denominada de fibras de dendê prensadas, que nada mais é que a torta do mesocarpo do dendê (TMD) do processo de extração do óleo (FRANÇA; MEIRELES, 2000; MEIRELES, 2009; MUSTAPA et al., 2011).

Uma plantação de um hectare de dendê produz anualmente, em média de 20 toneladas de biomassa, sendo 12% desse total apenas de TMD, ou seja, aproximadamente 2,4 toneladas de TMD (LAU et al., 2008, NEOH et al., 2011, OFORI-BOATENG; LEE, 2013).

A TMD é um subproduto da cadeia produtiva do dendê que apresenta uma estrutura alongada com um comprimento variável de 30-50 mm. A produção da TMD tende a aumentar a cada ano, a qual pode tornar-se uma preocupação ambiental, visto que parte desta biomassa são destinados à incineração em caldeiras e na utilização como adubo, destinos considerados insuficientes para o volume produzido atualmente, problema que será agravado com o aumento de sua produção (LAU et al., 2008, NEOH et al., 2011, OFORI-BOATENG, LEE, 2013).

A TMD possui compostos bioativos que são desperdiçados, tais como compostos fenólicos que são perdidos de 0,1-60 kg/ha, perdas de 17-65 kg de carotenos/ha, 0,6-39 kg de esteróis/ha e 4,0-62 kg/ha de tócois (tocoferóis e tocotrienóis), o que evidencia o desperdício de compostos importantes para a saúde humana. Os carotenos são os compostos não aproveitados em maior quantidade. Assim, a recuperação desses carotenos é um ponto positivo, já que estes podem ser estimulantes à economia, devido seu alto valor agregado, além de ser ambientalmente correto (OFORI-BOATENG; LEE, 2013).

1.2 CAROTENOS

Os carotenoides são geralmente tetraterpenoides (C₄₀) formado a partir de oito unidades isoprenóides (C₅) unidas, onde a ligação dessas unidades fica invertida na região central da molécula. Essas duplas ligações existentes na molécula de carotenos formam estrutura básica dos carotenos, de maneira a estarem diretamente associadas à estabilização destes compostos, principalmente na sua função como pigmentos. A

estrutura básica dos carotenos pode apresentar uma certa especificidade, onde algumas extremidades, conhecidas também como radicais, assumem alguns significados, por exemplo, β (beta) e ϵ (épsilon) indicam que é um ciclohexano, κ (kappa) é um ciclopenteno, ψ (psi) é acíclico, ξ (phi) é cíclico (RODRIGUES-AMAYA, 1999; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007; POPOVA; ANDREEVA, 2013).

Existem mais de 600 carotenos que ocorrem na natureza e são classificados como carotenos, xantofilas e licopeno, que desempenham papéis importantes na desativação de uma ampla variedade de espécies de radicais em sistemas biológicos, recebendo a denominação de antioxidantes (JOMOVA; VALKO, 2013).

Este efeito protetor contra espécies reativas de oxigênio (radicais livres) é atestado pela ação conjunta de antioxidantes hidrofílicos e hidrofóbicos. A ação dos carotenos mais hidrofóbicos ocorre principalmente nas membranas biológicas, em combinação com as proteínas ou estruturas lipoproteicas (Figura 2), sendo que o local em que o caroteno se encontra possui grande influência na ação desse composto bioativo e vice-versa (JOMOVA; VALKO, 2013).

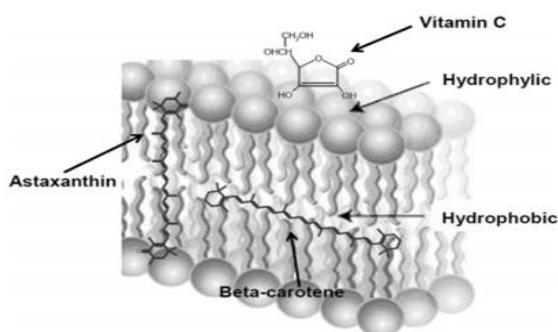


Figura 2 - Interação dos carotenos com membranas biológicas (JOMOVA, VALKO, 2013)

Alguns carotenos são do grupo das xantofilas, como a luteína e a zeaxantina, que possuem atividade provitamina A. O licopeno, por exemplo, é um isômero acíclico oriundo do β -caroteno, tendo atividade provitamina A, que ocorre pela existência de um número significativo de ligações dienos. Destaca-se como potencial agente oxidante por ser grande absorvedor de oxigênio singlete (SILVA et al., 2010).

O β -caroteno (Figura 3) apresenta a maior atividade pró-vitamínica dentre os demais carotenos. Este antioxidante está presente em diversos tipos de materiais vegetais, como, por exemplo, no óleo de palma, que apresenta uma coloração laranja característica.

Possui grande importância comercial, pela sua aplicação como corante natural em produtos comestíveis e farmacêuticos (SILVA et al., 2010, MUHAMMAD; KHAN; CHOONG, 2013).

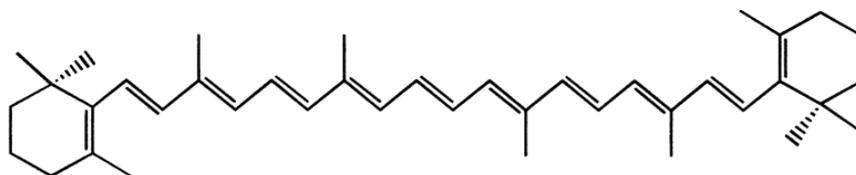


Figura 3 - Estrutura química do β -caroteno (SÓLYOMA et al., 2014)

O óleo de dendê é conhecido por conter grande concentração de carotenos com atividade de vitamina A, sendo o de maior importância o β caroteno, que constitui 60% do total dos pigmentos, o qual possui uma capacidade de conversão para a vitamina A, em torno de 50%. Mas alguns nutrientes nem sempre estão disponíveis ou acessíveis na alimentação para a população. Assim, o enriquecimento de alimentos é uma das alternativas que pode ser utilizada para propiciar uma melhor qualidade de vida ao consumidor. A ANVISA (2005) estabelece na RDC nº269 que a ingestão diária recomendada (IDR) de vitamina A (retinol – RE) para adultos deve ser de 600 $\mu\text{g RE/dia}$, valores específicos também são pré-estabelecidos para outros indivíduos (Tabela 3) (ZANCUL, 2004; EBONG; OWU; ISONG, 1999).

Tabela 3 - Recomendação de consumo diário para a vitamina A

Indivíduos	$\mu\text{g RE}^*$
Gestante	800
Lactante	850
Crianças	
1 – 3 anos	400
4 – 6 anos	450
7 – 10 anos	500
Lactentes	
0 – 6 meses	375
7 – 11 meses	400

*1 micrograma retinol = 1 micrograma RE; 1 micrograma β -caroteno = 0,167 micrograma RE

Técnicas de fortificação de alimentos passaram a ser estabelecidas pelo Codex Alimentarius, de maneira a garantir a segurança alimentar do consumidor. Quando avaliada a produção de carotenos no mercado global, a comercialização pode atingir US\$ 1,3 bilhões até 2017 para utilizações como corantes de alimentos, suplementação

alimentar e outros, o que mostra a tendência de elaborações e comercialização de produtos enriquecidos com carotenos (FAO, 1995; YAAKOB et al., 2014).

1.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Estudos têm sido realizados com intuito de aproveitar o óleo de palma existente na TMD, sendo a extração supercrítica uma das alternativas utilizadas por apresentar vantagens de aplicação dessa extração supercrítica com dióxido de carbono. O gás carbônico possui características importantes quando comparados com outros solventes, por ser atóxico e não inflamável (FRANÇA; MEIRELES, 2000).

A Figura 4 apresenta um diagrama de uma unidade de extração com fluido supercrítico, no qual a matéria-prima fica presente na coluna de extração, para que haja a interação do fluido com as partículas da matéria prima e conseqüentemente o equilíbrio do sistema. O fluido supercrítico tem entrada em um lado da coluna de extração, o arraste dos solutos desejados da amostra para o sistema é realizado e obtêm-se uma mistura solvente-soluto, a qual é despejada em um recipiente de separação com pressão abaixo do ponto crítico do fluido (MEIRELES, 2009).

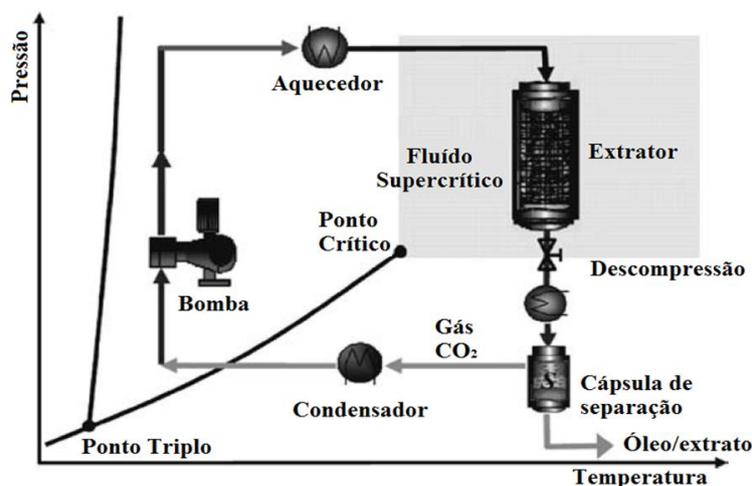


Figura 4 - Diagrama de um processo de extração de fluido supercrítico (MEIRELES, 2009)

O fluido pode apresentar um poder de solvatação muito baixo o que promove a precipitação do soluto extraído em um recipiente de separação. O solvente é recuperado devido à redução de temperatura e aumento da pressão para um valor acima do ponto crítico (mas mantendo a temperatura inferior a este ponto), por auxílio de uma bomba é transformado em um fluido supercrítico. Salienta-se que no processo de extração

supercrítica é de fundamental importância a determinação da cinética do processo de extração e a solubilidade do soluto no fluido supercrítico, em que curvas de extração global têm como função a determinação de parâmetros de processo, como dimensões do equipamento, a taxa de fluxo do solvente, o tamanho de partículas, etc. (MEIRELES, 2009; MEZZOMO et al., 2012).

Dentre os fluídos supercríticos mais utilizados destaca-se o dióxido de carbono, o qual apresenta vantagens significativas como (i) a sua inércia química; (ii) as suas características de não-toxicidade, baixa periculosidade e não-inflamáveis; (iii) não deixa resíduos de solventes nos produtos e (iv) o processo não gera resíduos, pois é uma tecnologia ambientalmente correta. Seu uso tem sido aplicado como um método alternativo de extração de carotenos em materiais vegetais, em temperaturas quase ambientes, ratificando a aplicação comercial desse fluído, principalmente para a extração de componentes de alto valor agregado como os carotenos (WEI et al., 2005, VALLE; URREGO, 2012, SHI et al., 2013).

1.4 AMIDO

O amido é um biopolímero natural, o qual pode ser extraído de raízes, tubérculos, caules e sementes de produtos vegetais. Esta substância é um reservatório energético nos vegetais, desta forma, é uma das principais fontes de carboidratos da dieta humana, onde ao ser digerido é transportado pelo sangue em sua forma mais simples, glicose. (TONELI; MURR; PARK, 2005, NANTANGA; BERTOFT; SEETHARAMAN, 2012).

Este componente é constituído por dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina; onde a amilose apresenta uma cadeia linear de D-glucose, já a amilopectina é formada por uma cadeia ramificada de D-glucose. Os grânulos de amido podem apresentar variadas formas, como esféricas, oval, poligonal e outras, as quais possuem diâmetros e tamanhos diferentes. Dentre os grânulos, os nativos possuem uma estrutura semi-cristalina, exibindo a cruz de Malta quando observados em microscopia de luz polarizada, não sendo solúveis em água à temperatura ambiente (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009; AI YONGFENG, 2013).

Na área alimentícia, alguns produtos tem em sua formulação o uso de amido, como por exemplo, a utilização como espessante e estabilizante, devido suas propriedades funcionais naturais ou sintéticas, algumas destas funções são a viscosidade específica, a estabilidade ao congelamento e descongelamento, a opacidade, a tolerância a condições

de processamento, a retenção de óleo, o elevado brilho, as propriedades de escoamento, a capacidade de estabilização da emulsão, a adesividade, a cristalinidade, o sabor agradável, a estabilidade à longa vida de prateleira, as propriedades de formação de película, entre outras (FAO, 2014).

Devido a essas variadas aplicações do amido, tem-se aumentado o número de estudos com aplicações de tecnologias já existentes na incorporação de compostos e modificações estruturais do amido. Dentre essas tecnologias enfatiza-se a extração supercrítica, a qual está sendo utilizada na impregnação de compostos bioativos em polímeros. O processo de impregnação inclui as seguintes etapas importantes (i) dissolução do soluto no fluido supercrítico; (ii) exposição do polímero ao fluido supercrítico, em um intervalo de tempo; (iii) contato entre o polímero e o fluido carregado de soluto; (iv) liberação controlada do fluido para reter o soluto na matriz polimérica (TOMASKO et al., 2003).

Comin, Temelli, Saldaña (2012) realizaram impregnação de óleo de linhaça e ácido oleico em amido de milho pré-gelatinizado em diferentes condições supercríticas. De acordo com este estudo, concluíram que lipídios simples (ácidos graxos) apresentam maior facilidade de adsorção no amido em comparação a misturas complexas de lipídios (óleo de linhaça), esta facilidade está relacionada à sua elevada solubilidade no fluido supercrítico e seu elevado coeficiente de difusão. A eficiência de impregnação do ácido oleico foi 11,4% em um processo a 40°C/150 bar, e para óleo de linhaça alcançou uma eficiência de 6,6% em um sistema a 80°C/300 bar.

1.5 ALIMENTOS ENRIQUECIDOS

As mudanças nos hábitos alimentares dos consumidores na busca de alimentos como veículo de promoção do bem-estar e saúde tendem a se intensificar, assim como sua utilização como agente redutor de riscos de algumas doenças, o que motiva pesquisas de novos componentes naturais e o desenvolvimento de novos ingredientes, de maneira a promover a inovação em produtos alimentícios e a criação de novos nichos de mercado (THAMER; PENNA, 2006).

A regulamentação de produtos enriquecidos obedece a Portaria n ° 31, de 13 de janeiro de 1998 (ANVISA, 1998), a qual considera alimento enriquecido, todo alimento ao qual for adicionada substância nutriente, com o objetivo de reforçar o seu valor nutritivo, seja repondo quantitativamente os nutrientes destruídos durante o

processamento do alimento, seja suplementando-os com nutrientes em nível superior ao seu conteúdo normal.

Entre os micronutrientes mais comumente estudados e aplicados em métodos de fortificação de alimentos são: ferro, ácido fólico, vitamina D, cálcio, vitamina A e zinco (MARQUES et al., 2012). A carência de vitamina A, por exemplo, promove impactos à saúde, como cegueira noturna, xerofthalmia, xerodermia e hiperqueratose folicular. Em crianças a sua deficiência aumenta o risco de sarampo, diarreia e infecções respiratórias (CAMPOS; ROSADO, 2005).

O uso de antioxidantes naturais na alimentação, implica em vantagem na área de saúde e na funcionalidade, por exemplo, os antioxidantes naturais possuem maior solubilidade em água como em óleo em relação aos sintéticos, tornando-se útil na preparação de emulsões e outras formulações, como os hidrogéis (DORKO, 1994).

A biodisponibilidade de vitamina A pode variar de acordo com a forma a qual é fornecida ao organismo. Em alimentos de origem vegetais encontram-se as chamadas provitaminas A que podem atingir uma absorção de 20 a 50%, já em alimentos de origem animal encontra-se a vitamina A pré-formada (retinol esterificado), o qual alcança em torno de 70 a 90% de absorção das provitaminas após a ingestão de alimentos contendo estes compostos com grande disponibilidade. Essa variação no percentual de absorção está associado à fatores como a quantidade de vitamina A ingerida, a influência de outros nutrientes ou componentes do alimento na sua absorção, como vitamina E, proteínas, gordura, sexo e idade dos indivíduos sob estudo (MOURÃO et al., 2005).

O enriquecimento de alimentos já é uma prática comum na indústria de alimentos, como por exemplo, a adição de ácido fólico em trigo, a implementação de sal contendo iodo, assim como a comercialização de leite contendo ferro e zinco. Compostos com atividades pró-vitâmicas também podem ser incorporados em alimentos, como é o caso dos carotenos que possuem essa atividade pró-vitáminica A. A deficiência desta vitamina promove a morbidade e a mortalidade de crianças em países subdesenvolvidos, promovendo a cegueira (BACKSTRAND, 2002).

Produtos como biscoito à base de amido de milho pode ser uma alternativa para alcançar o público de faixa etária de 1 a 6 anos, facilitando o consumo desse nutriente devido seu grande consumo, e de acordo com o Sindicato das Indústrias de Massas Alimentícias e Biscoitos do Estado de São Paulo, o Brasil ocupa o segundo lugar como maior produtor mundial de biscoitos, com uma produção de 1.206 milhões de toneladas

produzidas somente em 2009, sendo 10% desse total apenas para o biscoito a base de amido de milho (SIMABESP, 2015). Assim com o aumento da produção de alimentos enriquecidos a busca por implementações de métodos pode tornar-se uma linha de pesquisa de grande importância.

REFERÊNCIAS

- AI YONGFENG. **Structures, properties, and digestibility of resistant starch**. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University, 2013.
- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Portaria n° 31, de 13 de janeiro de 1998.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Resolução RDC n° 269**, de 22 de setembro de 2005.
- BACKSTRAND, J. R. The history and future of food fortification in the United States: A public health perspective. **Nutrition Reviews**. v. 73, n. 9, p. 15-26, 2002.
- CAMPOS, F. M.; ROSADO, G. P. Novos fatores de conversão de carotenóides provitamínicos A. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25, n. 3, p.571-578, 2005.
- COMIN, L. M.; TEMELLI, F.; SALDAÑA, M. D. A. Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 61, p. 221-228. 2012.
- CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Revista Química Nova**. v. 32, n. 3, p.649-660, 2009.
- DORKO, C. Ingredients/additives-antioxidants used in foods. **Food Technology-Chicago**. v. 48, n. 4, p. 33-34, 1994.
- EBONG, P. E.; OWU, D. U.; ISONG, E. U. Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*) on health. **Plant Foods for Human Nutrition**. v.53, p. 209-222, 1999.
- FAO. **Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO)**. “Functional Properties of Starches”, Morton Satin. Acessado em: 23/10/2014. <http://www.fao.org/Ag/magazine/pdf/starches.pdf>
- FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations** – FAO agricultural services bulletin 148 – Small-Scale Palm Oil Processing in Africa. ISSN 1010-1365. 2002. Acessado em: 19/10/2014. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/005/y4355e/y4355e04.htm#bm04.1>.
- FAO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Food and agriculture organization**. Roma: Codex Alimentarius, 1995.
- FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 18, p.35-47. 2000.
- GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Repórter Brasil – Organização de Comunicação e Projetos Sociais. São Paulo, 2013.

JOMOVA, K.; VALKO, M. Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 70, p. 102-110. 2013.

LAU, H. L. N.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Food Engineering**. v.84, p.289–296. 2008.

MAPA, **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Portaria Nº 86 - Diário Oficial da União de 17 de março de 2011.

MARQUES, M. F.; MARQUES, M. M.; XAVIER, E. R.; GREGÓRIO, E. L. Fortificação de alimentos: uma alternativa para suprir as necessidades de micronutrientes no mundo contemporâneo. **HU Revista**. v. 38, n. 1, p. 79-86, 2012.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications**. Contemporary Food Engineering Series. Da – Wen Sun, Series Editor. CRC Press, 2009.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Pink shrimp (*P.brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Supercritical fluid extraction of carotenoid fraction. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 74, p.22–33. 2012.

MOURÃO, D. M.; SALES, N. S.; COELHO, S. B.; PINHEIRO-SANTANA, H. M. Biodisponibilidade de vitaminas lipossolúveis. **Revista Nutrição**. v.18, n.4, p.529-539, 2005.

MUHAMMAD, M.; KHAN, M. A.; CHOONG, T. S. Y. Adsorptive Separation Studies of β -Carotene from Methyl Ester Using Mesoporous Carbon Coated Monolith. **Journal of Chemistry**. v. 2013. 2013.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; MOHD AZIZI, C.Y.; SETIANTO, W. B.; MOHD OMAR, A. K. Extraction of β -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. **Food Chemistry**. v. 125, p.262-267. 2011.

NANTANGA, K. K. M.; BERTOFT, E.; SEETHARAMAN, K. Structure of starch hydrolysates following in vitro oral digestion: Effect of botanical source of starch and hydrothermal treatments. **Starch-Stärke**. v. 65, p. 885-891. 2012.

NEOH, B. K.; THANG, Y. M.; ZAIN, M. Z. M.; JUNAIDI, A. Palm pressed fibre oil: A new opportunity for premium hardstock? **International Food Research Journal**. v.18, p.769-773. 2011.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. Sustainable utilization of oil palm wastes for bioactive phytochemicals for the benefit of the oil palm and nutraceutical industries. **Phytochemistry Reviews**. v. 12, p.173-190. 2013.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais**. São Paulo: Varela, p.95, 2005.

POPOVA, A. V.; ANDREEVA, A. S. Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes. Chapter VIII: Carotenoid–Lipid Interactions. **Science Direct**, v. 17, p.215-236. 2013.

RODRIGUES-AMAYA, D.B.; **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, OMNI Research: ILSI Press: Washington D. C. 1999.

SHI, X.; WU, H.; SHI, J.; XUE, S. J.; WANG, D.; WANG, W.; CHENG, A.; GONG, Z.; CHEN, X.; WANG, C. Effect of modifier on the composition and antioxidant activity of carotenoid extracts from pumpkin (*Cucurbita maxima*) by supercritical CO₂. **LWT - Food Science and Technology**. v. 51, p. 433-440. 2013.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. dos S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**. v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SIMABESP, Sindicato das Indústrias de Massas Alimentícias e Biscoitos do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.simabesp.org.br/site/mercado_biscoitos_simabesp.asp. Acessado em 19/08/2015.

SO, A.; EF, C. Effects of periods of storage of sprouted seeds and growing media on the growth and development of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq) seedlings in the nursery. **Topclass Journal of Agricultural Research**. v.1, p.11-15. 2013.

SÓLYOMA, K.; MAIER, C.; WEISS, J.; COCERO, M. J.; MATO, R. B.; CARLE, R.; SCHWEIGGERT, R. Structure–response relationship of carotenoid bioaccessibility and antioxidant activity as affected by the hydroxylation and cyclization of their terminal end groups. **Food Research International**. v. 66, p. 107-114.

THAMER, K. G.; PENNA, A. L. B. caracterização de bebidas lácteas funcionais fermentadas por probióticos e acrescidas de prebiótico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26, n.3, p. 589-595, 2006.

TOMASKO, D. L.; LI, H; LIU, D.; HAN, X.; WINGERT, M. J.; LEE, L. J.; KOELLING, K.W. A. Review of CO₂ applications in the processing of polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 6431-6456, 2003.

TONELI, J. T. de C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados Na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, Especial, v.7, n.2, p.181-204, 2005.

TRANBARGER, T. J.; KLUABMONGKOL, W.; SANGSRAKRU, D.; MORCILLO, F.; TREGEAR, J. W.; TRAGOONRUNG, S.; BILLOTTE, N. SSR markers in transcripts of genes linked to post-transcriptional and transcriptional regulatory functions during vegetative and reproductive development of *Elaeis guineensis*. **BMC Plant Biology**. v. 12, p.1471-2229. 2012.

UENOJO. M; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**. v.30, n.3, p.616-622, 2007.

USDA: the United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service [Internet]. Disponível em: <http://www.pecad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=4243000>.

VALLE, J. M.; URREGO, F. A. Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO₂ extractions. A hypothesis paper. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 66, p.157-175. 2012.

WEI, P. C.; MAY, C. Y.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C. Supercritical fluid extraction of palm carotenoids. **American Journal of Environmental Sciences**. v.1, n.4, p. 264-269. 2005.

YAAKOB, Z.; ALI, E.; ZAINAL, A. MOHAMAD, M. TAKRIFF, M. S. An overview: biomolecules from microalgae for animal feed and aquaculture. **Journal of Biological Research**. v. 21, n. 6, p. 1-10, 2014.

ZANCUL, M. S. Fortificação de alimentos com ferro e vitamina a. **Revista de Medicina**. v. 37, p. 45-50, 2004.

CAPÍTULO II – EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA TORTA DO MESOCARPO DE DENDÊ COM CO₂ SUPERCRÍTICO

RESUMO

A torta do mesocarpo do dendê (TMD) é um potencial “resíduo” para extração de carotenos em virtude do processo de prensagem industrial, o qual mantém um valor médio de 13% em óleo e 1022 µg de caroteno para cada grama de óleo. A partir da determinação destes resultados, pôde-se submeter a TMD em um processo de extração de seu óleo em uma Planta Piloto de Extração Supercrítica. Foram utilizadas binômios de temperatura/pressão para alterar a densidade do fluido supercrítico: (a) 200 bar a 60°C (700 kg/m³); (b) 250 bar a 50°C (820 kg/m³); e (c) 300 bar a 40°C (900 kg/m³) e avaliadas por cinéticas para verificar o comportamento das extrações do óleo da TMD, da taxa de extração supercrítica do óleo da TMD e dos carotenos totais no óleo extraído em condições supercrítica. A partir desse estudo determinou-se que os processos de extração nas condições operacionais de 820 e 900 kg/m³ foram as que promoveram as melhores condições de extração, as quais atingiram as maiores concentrações de carotenos, 741 µg/g de óleo em 240 min de extração e 729 µg/g de óleo em 210 min, respectivamente. Dentre as melhores condições, a densidade de 820 kg/m³ (250 bar; 50°C) destacou-se por favorecer um balanço mais econômico do processo, uma vez que o uso de uma menor pressão reduz gastos energéticos e de dióxido de carbono.

ABSTRACT

Palm mesocarp cake (TMD) is a potential “residue” for carotenes extraction due to its industrial pressing process, which has an average value of 13% of oil and 1022 μg of carotene by gram of oil. By determining these results, the TMD was submitted to a process in order to extract its oil in a Supercritical Extraction Pilot Plant. Binomials of temperature/pressure were used in order to modify the supercritical liquid density: (a) 200 bar at 60°C (700 kg/m^3); (b) 250 bar at 50°C (820 kg/m^3); and (c) 300 bar at 40°C (900 kg/m^3) and were assessed by kinetics in order to evaluate the behaviors of TMD oil extraction, by oil extraction rate of the TMD and by total carotenes extracted in supercritical conditions. It was found that the extraction processes in operational conditions of 820 and 900 kg/m^3 promoted the best extraction conditions, which had higher carotene concentration as 741 $\mu\text{g}/\text{g}$ of oil in 240 min of extraction and 729 $\mu\text{g}/\text{g}$ in 210 min, respectively. Between the best operating conditions, supercritical extraction in 820 kg/m^3 (250 bar; 50°C) was noted for favoring a more economical mass balance of the process, since the use of a lower pressure reduces the expenditure of energy and of carbon dioxide.

2.1 INTRODUÇÃO

Na tecnologia de extração supercrítica a densidade do fluido é de fundamental importância. A densidade de um fluido supercrítico é superior ao dos gases e próxima a dos líquidos, fator que influencia no poder de solvatação desse fluido devido à alta compressibilidade que possui, o que promove a separação de misturas complexas como o óleo vegetal, por exemplo, o óleo de dendê (CARRILHO; TAVARES; LANÇAS, 2001).

As propriedades do CO₂ supercrítico consolidam este como um composto desejável para sua aplicação na separação pigmentos, antioxidantes, sabores, fragrâncias, ácidos graxos e óleos essenciais de origem vegetal e animal. Porque se comporta como um solvente lipofílico, tornando-o capaz de extrair solutos de características apolares, como o caso dos carotenos. Além de não permitir a contaminação do extrato obtido com resíduos do processamento, diferentemente de como seria com solvente orgânico (MATRICARDI et al., 2001).

Na cadeia produtiva do dendê seu óleo possui alta concentração de carotenos com atividade de vitamina A, o mais importante é o β caroteno, por constituir 60% do total dos pigmentos. Nutrientes como este que podem ser indisponíveis ou acessíveis à população mais abastada (ZANCUL, 2004; EBONG; OWU; ISONG, 1999). Em uma plantação de um hectare de dendê produz anualmente, em média de 20 toneladas de biomassa, sendo 12% desse total apenas de torta do mesocarpo do dendê (TMD), ou seja, aproximadamente 2,4 toneladas de TMD (LAU et al., 2008, NEOH et al., 2011, OFORI-BOATENG; LEE, 2013). Contudo, na TMD uma fração de óleo residual pode chegar a 3-7%, a qual possui elevado teor de carotenos (de 4000 e 6000 $\mu\text{g/g}$ de óleo), uma quantidade muito superior ao valor presente no óleo bruto, em torno de 500-700 mg/kg em um processo de extração.

A partir disso, tem-se o objetivo de caracterizar o óleo contido na torta do mesocarpo de dendê (TMD) em função da concentração de carotenos presente no óleo residual extraído e a influência exercida pela alteração da densidade do CO₂ supercrítico na extração dos carotenos não aproveitados da cadeia produtiva do dendê.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Matéria-prima

A torta do mesocarpo do dendê – TMD (Figura 5), material resultante do processo de prensagem industrial do mesocarpo do dendê na extração do óleo, utilizada no desenvolvimento da pesquisa, foi cedida pela empresa Biopalma da Amazônia S.A, localizada no município de Mojú (Pará, Brasil) (Latitude 01° 53' 02"S e Longitude 48° 46' 08"W). Foi coletada em maio de 2014 e transportada em sacos de polietileno até o Laboratório de Operações de Separação (LAOS) do Instituto de Tecnologia.



Figura 5 - TMD *in natura* (A) e TMD seca a 60°C por 24 horas (B) (Fonte: autor)

Ao chegar no LAOS, a TMD foi imediatamente levada a estufa de recirculação (marca Quimis) e mantida a 60°C durante 24 h. Após a secagem, foi feita uma separação manual das sementes que permaneciam agregadas à TMD e esta foi guardada em saco de polietileno escuro, até o momento dos experimentos de análise e extração.

A TMD foi caracterizada quanto ao teor de lipídeos determinado pelo método AOCS Ba 3-38 (AOCS, 1998) e o teor de carotenos, segundo o método de França; Meireles (2000), sendo a concentração de caroteno no óleo convertida para a massa de TMD através da Equação 1.

$$C = \frac{M_o}{M_a} \times C' \quad \text{Equação 1}$$

Onde M_o é a massa de óleo em gramas, M_a é a massa de amostra em gramas e C' a concentração de caroteno, em $\mu\text{g/g}$ de óleo.

2.2.2 Extração supercrítica do óleo da TMD

Os ensaios de extração foram feitos na Planta Piloto de Extração Supercrítica do Laboratório de Operações, descrita em Cunha et al. (2012), utilizando a TMD como matéria-prima. Foi usado um recipiente de aço, encamisado, com volume de 1000 cm³, como extrator. Um fluxograma esquemático do sistema pode ser observado na Figura 6.

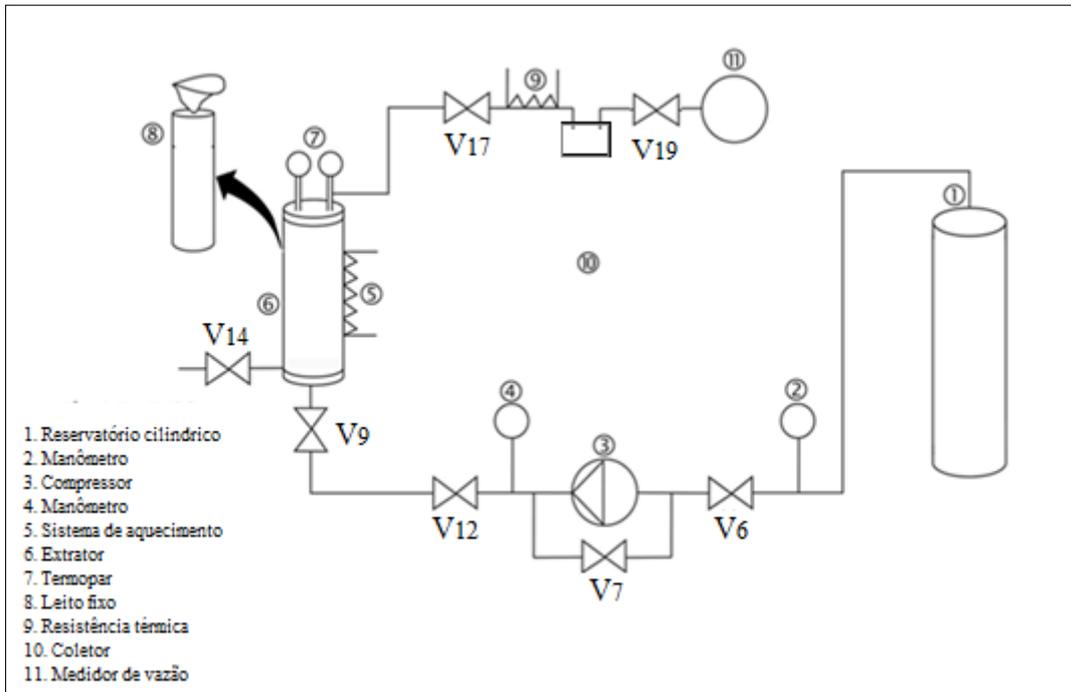


Figura 6 - Esquema da unidade usada no processo de extração-impregnação (Fonte: autor)

A Planta Piloto de Extração Supercrítica utiliza CO₂ com 99% de pureza (White Martins), oriundo do reservatório cilíndrico com capacidade de 25 kg e pressão de 70 bar, o qual é provido de uma válvula gaveta e é ligada ao sistema por meio de uma tubulação, a qual está conectada a uma válvula de retenção (Autoclave Engineers, Modelo JV360), que permite a passagem do gás somente no sentido do compressor. O uso de um manômetro de Bourdon (Wika Alexander Wiegand GmgH, Modelo 332.30, 0-400 bar, Alemanha), com precisão de 5 bar, informa a pressão do gás no reservatório cilíndrico de CO₂. Pela abertura das válvulas V6, V7, V12 e V17 o gás começa a circular pelo sistema durante 5 minutos para expulsar o ar, sendo então fechada a válvula V17. Aguarda-se até a pressão do sistema equilibrar com a pressão do reservatório cilíndrico, momento em que é ligado o compressor para que o gás seja comprimido até alcançar a pressão de operação pré-estabelecida. Inicia-se a operação abrindo-se a válvula V17. A pressão de

operação no extrator e a vazão do gás são mantidas constantes por meio do controle das válvulas micrométricas V9 e V17.

Assim que a válvula V17 é aberta, o CO₂ no estado supercrítico entra em contato com os componentes desejados da matriz sólida, sendo o CO₂ separado do soluto (componentes desejados) apenas pela redução da pressão no coletor. Para evitar a obstrução da válvula V17, em virtude da solidificação do CO₂ durante a sua expansão, foi utilizada uma resistência térmica composta por um aquecedor elétrico (Black and Decker-1800watt, modelo HG2000-B2, China), para compensar a redução de temperatura na região envolvendo a válvula V17 e o coletor e a válvula V19.

O coletor é formado por um recipiente de aço inox (Figura 7), com dimensões de 19,7 cm de altura e 2,8 cm de diâmetro interno, no qual são inseridos os tubos de ensaio de 90 cm³ para a coleta do soluto extraído. A partir do coletor, o CO₂ é descarregado do sistema passando antes pelo medidor de pressão.

Os tubos de ensaio utilizados foram identificados e pesados em balança semi-analítica (marca Shimadzu) antes do processo de extração e após a coleta dos extratos; dessa forma determinou-se a massa extraída do leito em cada coleta.

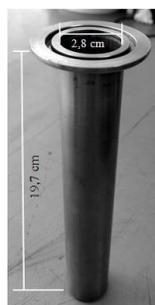


Figura 7 - Recipiente de aço inox usado na etapa de coleta do soluto (Fonte: autor)

Os parâmetros de extração foram definidos de acordo com a variação da densidade do CO₂ recomendada para extração de óleo vegetal (FRANÇA, 1997) e também dentro do limite imposto pela Planta Piloto de Extração Supercrítica. Portanto as condições definidas para o binômio pressão-temperatura foram 200 bar-60°C, 250 bar-50°C e 300 bar-40°C.

Os ensaios de extração foram realizados em duplicata, utilizando um leito fixo de TMD com aproximadamente 210 g de amostra para cada ensaio. As coletas de óleo foram realizadas em tempos de 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. Cada frasco coletor contendo o óleo era levado imediatamente a um dessecador para liberação total do CO₂ e proteção quanto ao ganho de água do ambiente, seguido de pesagem para

determinação da massa de óleo extraída. O óleo foi submetido à análise de carotenos expressos, em β -caroteno.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TMD foi analisada somente quanto ao teor de lipídeos, via extrator *Soxhlet*, o qual apresentou um percentual de $13,43 \pm 0,55$, em base seca, e carotenos no óleo de $1022 \mu\text{g/g} \pm 13,64$.

2.3.1 Cinética de extração supercrítica do óleo da TMD

2.3.1.1 Efeito da densidade do CO_2 sobre a cinética de extração

Na Figura 10 estão representadas as quantidades de óleo coletadas nos tempos de extração pré-determinados, cujos valores numéricos são relacionados no ANEXO III.A. Observa-se que até 90 minutos há um aumento gradativo da quantidade relativa de óleo coletado ao intervalo de tempo, indicando que neste período há a extração do óleo facilmente acessível. A partir de 90 minutos há um decréscimo nestas quantidades, indicando período de taxa de extração decrescente, ou seja, o óleo da TMD começa a se exaurir. Fato explicado por Pereira e Meireles (2010), que afirmam que a extração supercrítica pode ser descrita por quatro fases: (i) onde o leito possui a capacidade de absorver o CO_2 supercrítico, o que promove a expansão das estruturas celulares de forma a facilitar a transferência de massa, (ii) simultaneamente há a dissolução dos compostos solúveis (óleo de palma) no CO_2 , (iii) o composto dissolvido é transportado por difusão para a superfície do leito, e (iv) o composto é transportado pelo CO_2 e conseqüentemente removido do leito.

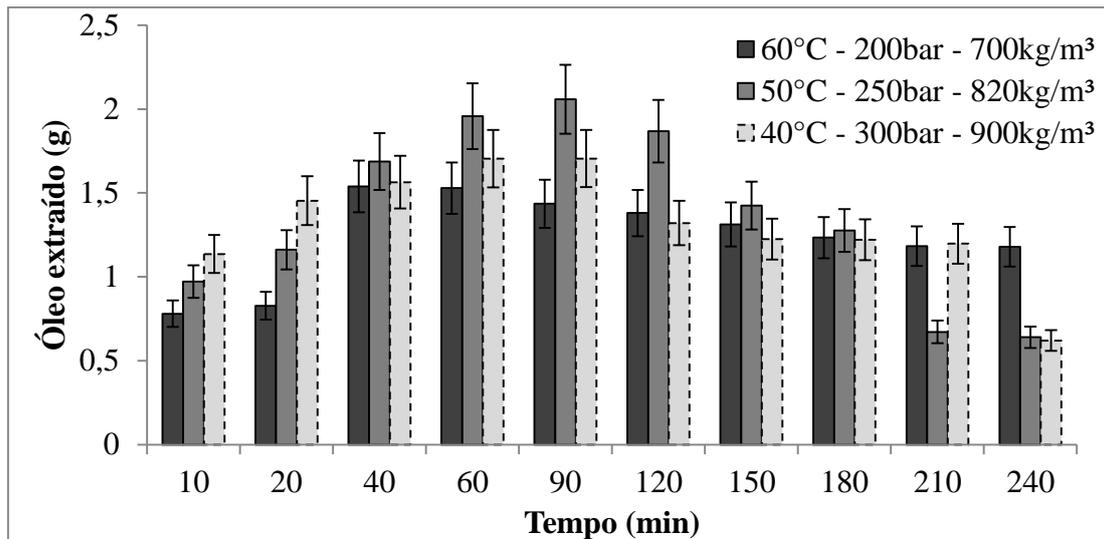


Figura 8 - Comportamento das extrações do óleo da TMD em diferentes condições de pressão e temperatura (Fonte: autor)

Observa-se na Figura 10 que a extração utilizando a densidade de 820 kg/m³ apresentou maior massa de óleo extraído no tempo de 90 minutos de extração, com aproximadamente 2 g de óleo extraído, e extraído em torno de 7 g de óleo acumulado, já a extração de 900 kg/m³ apresentou uma extração em torno de 1,7g de óleo.

Na Figura 11 que apresenta a taxa de extração de óleo (massa de óleo extraído por tempo de extração) com o tempo de extração, e evidencia um patamar até 90 minutos de extração, demonstrando que para um processo de extração-impregnação o tempo não deve ser superior a 90 minutos, ou seja, apenas deve ocorrer no período de extração de óleo à taxa de extração constante. Na condição de 900 kg/m³, ou seja, a pressão de 300 bar e temperatura de 40°C, este comportamento não é evidente devido as dificuldade de controle operacional, o que provocou oscilações nos valores das massas no coletor de óleo extraído (ANEXO III.B).

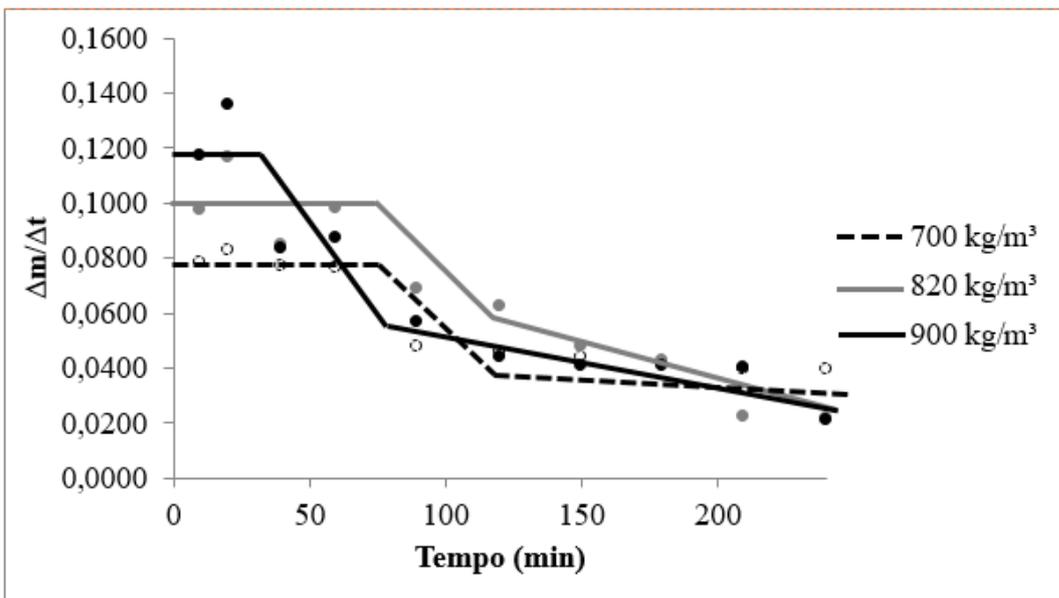


Figura 9 - Comportamento da taxa de extração supercrítica do óleo da TMD (Fonte: autor)

A densidade é um parâmetro importante na extração com fluidos supercríticos, pois o poder de solvatação do solvente está diretamente relacionado com a densidade, isto é, aumenta com o aumento da densidade. Como a densidade é definida pela pressão e temperatura do fluido, faixa de 250 a 300 bar, não há grande variação na solubilidade de óleos vegetais em CO₂, na temperatura de 40 - 50°C (FRANÇA, 1997).

3.3.1.2 Comportamento do teor de carotenos

A concentração de carotenos foi determinada para cada um dos pontos de coleta de óleo nos experimentos de extração realizados nas condições de densidade (700, 820 e 900 kg/m³). O comportamento da concentração de caroteno nas diferentes condições de extração pode ser visto na Figura 12 (ANEXO III.C).

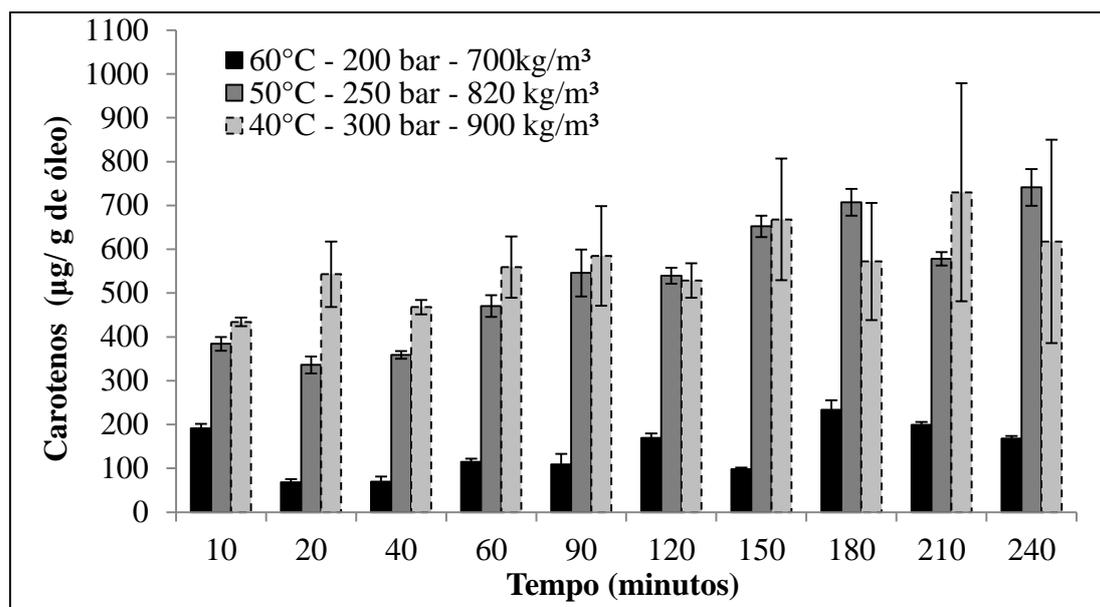


Figura 10 - Comportamento dos carotenos totais no óleo extraído em condições supercríticas (Fonte: autor)

Observa-se que as maiores concentrações de carotenos foram alcançadas para os ensaios realizados a 820 kg/m³, que variou de 336 a 741 µg/ g de óleo, seguida da condição de 900 kg/m³, que variou de 434 a 729 µg/ g de óleo. Nota-se também que os desvios calculados a partir dos valores de carotenos foram superiores na condição de 900 kg/m³, quando comparado com os ensaios realizados a 820 kg/m³, indicando um maior controle do processo na densidade de 820 kg/m³. Em um estudo realizado para a impregnação de cinamaldeído em filme bicomposto de fécula de mandioca notou-se que a solubilidade desse composto foi superior em pressões superiores a 250 bar, isso porque a solubilidade pode aumentar em torno de 40% com a pressão, devido o solvente (CO₂) atingir uma densidade na faixa de 840 kg/m³ a 920 kg/m³ (densidades aproximadas utilizadas nesse estudo) (BASERI; HAGHIGHI-ASL; LOTFOLLAHI, 2010; SOUZA et al., 2014).

A menor concentração de carotenos obtida nas condições de estudo foi a 700 kg/m³, cujo valor máximo foi de aproximadamente 234 µg de caroteno/ g de óleo coletado em 180 minutos e um valor mínimo de 68 µg/ g de óleo em 20 minutos de extração. Este comportamento confirma que a solubilidade dos triacilgliceróis diminui com a diminuição da densidade.

2.4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos durante o processo de extração a condição operacional de 250 bar e 50°C, com densidade de 820 kg/m³ foi a que promoveu as melhores condições de extração, logo sendo selecionada como a condição operacional para os ensaios de impregnação do óleo rico em carotenos no amido de milho. Além disso, a utilização de uma menor pressão reduz gastos energéticos e de dióxido de carbono, favorecendo assim um balanço econômico do processo.

REFERÊNCIAS

AOCS – American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign: A.O.C.S., 1998.

BASERI, H.; HAGHIGHI-ASL, A; LOTFOLLAHI, M. N. Effects of operating parameters on the cinnamaldehyde content of extracted essential oil using various methods. **Chemical Engineering & Technology**. v. 33, n.2, p.267-274, 2010.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: Conceitos termodinâmicos. **Química Nova**. v. 24, n. 4, p.509-515, 2001.

CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.66, p.181-191, 2012.

EBONG, P. E.; OWU, D. U.; ISONG, E. U. Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*) on health. **Plant Foods for Human Nutrition**. v.53, p. 209-222, 1999.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n.4, p.384-388, 1997. ISSN 1678-457X. Acessado em: 31/05/2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611997000400008&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 18, p.35-47. 2000.

LAU, H. L. N.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Food Engineering**. v.84, p.289–296. 2008.

MATRICARDI, M.; HESKETH, R.; FARRELL, S.; SAVEISKI, M. J. **Effect of operating conditions on static/dynamic extraction of peanut oil using supercritical carbon dioxide**. Seventh Conference of Food Engineering (CoFE 2001); proceedings of the 7th Conference of Food Engineering (CoFE 2001): a Topical Conference of 2001 AIChE annual meeting, November, Reno, 2001. ISBN: 9780816997633 [0816997632]. Disponível em: <http://oceantech.co.in/pdf/TN-20%20-%20Peanut%20Oil%20Extraction%20by%20SFE.pdf>. Access on 31 May 2015.

NEOH, B. K.; THANG, Y. M.; ZAIN, M. Z. M.; JUNAIDI, A. Palm pressed fibre oil: A new opportunity for premium hardstock? **International Food Research Journal**. v.18, p.769-773. 2011.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. Sustainable utilization of oil palm wastes for bioactive phytochemicals for the benefit of the oil palm and nutraceutical industries. **Phytochemistry Reviews**. v. 12, p.173-190. 2013.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food Bioprocess Technology**. v. 3, p. 340-372, 2010.

SOUZA, A. C.; DIAS, A. M. A.; SOUSA, H. C.; TADINI, C. C. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging. **Carbohydrate Polymers**. v. 102, p.830-837, 2014.

ZANCUL, M. S. Fortificação de alimentos com ferro e vitamina a. **Revista de Medicina**. v. 37, p. 45-50, 2004.

CAPÍTULO III – PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE CAROTENOS NO AMIDO DE MILHO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

RESUMO

O processo de impregnação tem utilizado a tecnologia supercrítica para agregar diversos compostos que promovem benefícios a saúde dos consumidores, em especial a incorporação de compostos bioativos e no enriquecimento nutricional, estabelecendo desta forma, novos paradigmas à indústria de alimentos. Nesse trabalho o processo de impregnação foi realizado por dois métodos distintos, em regime estático (PRE) e em regime dinâmico (PRD), onde a vazão, pressão e temperatura do CO₂ foram 1,0 L/min, 250 bar e 50°C, respectivamente. Os ensaios realizados avaliaram a possibilidade do uso da tecnologia supercrítica na impregnação dos carotenos em amido de milho, a partir de um resíduo industrial (torta do mesocarpo de dendê), através de balanço de massa dos processos (PRE e PRD), da colorimetria tristímulus (L*, a* e b*) dos amidos impregnados e a estabilidade térmica dos carotenos impregnado em amido de milho. Ao avaliar os resultados encontrados, permitiu-se afirmar que o processo de impregnação em regime estático (PRE) é mais eficaz que o método de extração-impregnação em regime dinâmico (PRD) na retenção de carotenos em amido de milho, o qual apresentou uma impregnação de 21 µg/ g de amido para a PRE e 2,60 µg/ g de amido para a PRD. A avaliação da estabilidade térmica dos carotenos presente no melhor ensaio de impregnação, onde em PRE houve uma redução dos carotenos até 13% da concentração inicial impregnada para as cinéticas de 100 e 120°C e uma redução de aproximadamente de 9% para a cinética de 150°C.

ABSTRACT

The impregnation process has been using supercritical technology in order to aggregate several compounds that bring benefits to consumers' health, especially the imputing of bioactive compounds and nutritional enrichment, thus establishing new paradigms for the food industry. In this paper, the impregnation process ran through two distinct processes, static regime (PRE) and dynamic regime (PRD), in which flow, pressure and temperature of CO₂ were 1.0 L/min, 250 bar and 50°C, respectively. The tests assessed the possibility of using supercritical technology for impregnation of carotenes on maize starch from an industrial residue (palm mesocarp cake), through mass balance of dynamic and static processes; tristimulus colorimetry (L*, a* e b*) of impregnated starch; and thermal stability of impregnated carotenes in maize starch. By analyzing the results, it was found that the impregnation process in static regime (PRE) is more efficient than the extraction-impregnation process in dynamic regime (PRD) in retaining carotenes into maize starch, which had an impregnation of 21 µg/ g of starch for PRE and 2.60 µg/ g of starch for PRD. The thermal stability analysis of carotenes from the best impregnation results showed a reduction of carotenes in PRE of 13% from the initial impregnated concentration for kinetics of 100° and 120°C and reduction of about 9% for kinetics of 150°C.

3.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia supercrítica tem sido aplicada em processos de impregnação de materiais poliméricos, devido as características dos fluídos supercríticos utilizados, como a alta difusividade, baixa tensão superficial e a facilidade de recuperação de solvente para a preparação de novos materiais poliméricos. As aplicações comumente utilizadas são a elaboração de sistemas de entrega de drogas por uso da impregnação de um princípio ativo numa matriz de polímero e a impregnação de corante e complexos metálicos orgânicos (KIKIC; VECCHIONE, 2003).

Uma opção de matriz polimérica é o amido. Principalmente devido as variadas aplicabilidades e versatilidade que o amido possui, como por exemplo, a sua utilização na forma de espessante e estabilizante, a capacidade de estabilização da emulsão, a adesividade, a cristalinidade, a estabilidade à longa vida de prateleira, as propriedades de formação de película, entre outras. (FAO, 2014).

Em estudo de Comin, Temelli, Saldaña (2012) realizaram impregnação de óleo de linhaça e ácido oleico em amido de milho pré-gelatinizado em diferentes condições supercríticas, em que foi observado uma eficiência na impregnação do ácido oleico (11,4%) e do óleo de linhaça (que atingiu uma eficiência de 6,6%) no amido de milho. Assim como Noronha et al., (2014), que incorporou um composto bioativo em filmes biodegradáveis, de maneira a produzir embalagens ativas de alimentos, com a presença de α -tocoferol.

O uso do amido em tecnologias supercríticas tem crescido de forma gradativa, com destaque para a impregnação de compostos bioativos, dentre eles os carotenos (TOMASKO et al., 2003). Na cadeia produtiva do dendê, por exemplo, há um grande desperdício deste composto bioativo, com uma perda na faixa de 17-65 kg de carotenos/ha. Assim, o uso da tecnologia supercrítica no processo de impregnação é uma alternativa de recuperação desses carotenos desperdiçados (OFORI-BOATENG; LEE, 2013).

Em posse das informações citadas, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso da tecnologia supercrítica na impregnação dos carotenos em amido de milho a partir da torta do mesocarpo de dendê, verificar a eficiência do processo de impregnação do caroteno em amido de milho nos regimes estático e dinâmico e avaliar a estabilidade do caroteno impregnado no amido de milho.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Matéria-prima

A torta do mesocarpo do dendê – TMD foi cedida pela empresa Biopalma da Amazônia S.A, localizada no município de Mojú (Pará, Brasil) (Latitude 01° 53' 02"S e Longitude 48° 46' 08"W). Foi coletada em maio de 2015 e transportada em sacos de polietileno até o Laboratório de Operações de Separação (LAOS) do Instituto de Tecnologia.

Ao chegar no LAOS, a TMD foi imediatamente mantida em *freezer* (T= -18°C) até o momento dos ensaios experimentais de extração com CO₂ supercrítico e das análises de quantificação lipídeos e carotenos.

O amido de milho utilizado (89% de pureza), lote 07 17 YC 14 0, foi adquirido no centro comercial de Belém (Pará, Brasil) (Latitude 01° 27' 21"S e Longitude 48° 30' 16"W).

3.2.1.1 Caracterização física e físico-química dos materiais

A TMD foi caracterizada segundo os seguintes parâmetros e, respectivas, metodologias: análise de umidade, segundo o método n° 920.151 da AOAC (AOAC, 1997); teor de cinzas, seguindo a metodologia oficial AOAC n° 940.26 (AOAC, 1997); proteínas totais, por micro-Kjeldahl, baseado no método AOAC n° 942.05 (AOAC, 1997); teor de lipídeos, determinado pelo método AOCS Ba 3-38 (AOCS, 1998); análise de fibra, pelo método de Van Soest (1963); e teor de carotenos, segundo o método de França; Meireles (2000) descrito no item 2.21.

No amido de milho foram realizadas análises de teor de cinzas (Método AOAC n° 940.26) e umidade (Método AOAC n° 920.151) (AOAC, 1997). O teor de amido total foi determinado, conforme método de Lane Eynon, descrito por Machado, Campos, Souza (2009). A análise colorimétrica foi realizada por medida direta em colorímetro digital (Chroma Meter CR-400, Konica Minolta, Japão) onde a variação de cor (ΔE) foi calculada (Equação 2) descrita por Kubola; Meeso; Siriamompun (2013) e a análise de carotenos totais, expresso em β -caroteno, como descrita no item 3.4.1, expressa em concentração de caroteno em $\mu\text{g/g}$ de amido.

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_0 - L^*)^2 + (a^*_0 - a^*)^2 + (b^*_0 - b^*)^2} \quad \text{Equação 2}$$

3.2.2 Processo de impregnação

Os ensaios de impregnação foram feitos na Planta Piloto de Extração Supercrítica do Laboratório de Operações, descrita em Cunha et al. (2012).

O processo de impregnação consistiu de duas operações consecutivas em leito fixo (Figura 8), sendo a primeira caracterizada pela extração do óleo da TMD com CO₂ supercrítico, e a segunda, impregnação do óleo extraído, rico em carotenos, no leito fixo de amido de milho.

No interior do extrator de aço, foi acondicionado cerca de 145g de TMD formando um leito fixo de 5 cm de diâmetro e 25 cm de altura, tendo acima um leito fixo de 60 g de amido de milho, com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura (Figura 8). No processo de impregnação foram utilizadas duas formas de fornecimento de gás ao extrator, uma com a injeção de gás e o fechamento do sistema, não permitindo a renovação do mesmo, denominada de processo em regime estático (PRE) e a outra com a passagem intermitente de gás no sistema, denominada de processo em regime dinâmico (PRD).

Os ensaios em regime estático (PRE) foram realizados em tempos de 30, 60, 90 e 240 minutos e os ensaios em regime dinâmico (PRD) foram realizados em tempos de 30, 60 e 90 minutos. Nos dois casos os ensaios foram feitos em duplicatas.

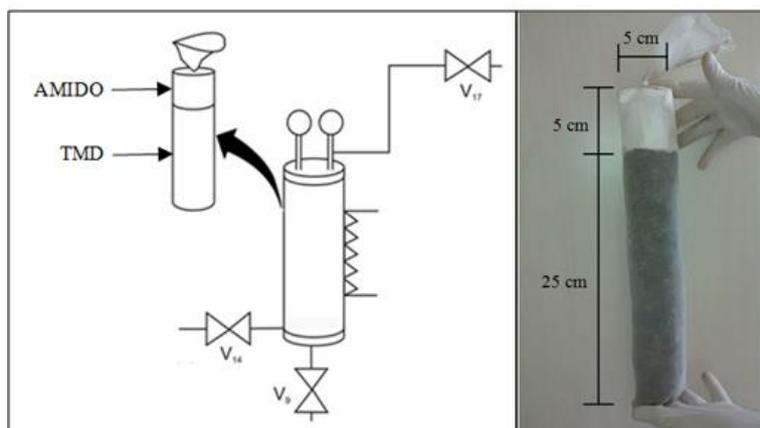


Figura 11 – Esquema do extrator no processo de extração-impregnação em leito fixo da TMD e do amido usado no processo de impregnação (Fonte: autor)

A impregnação foi realizada com a aplicação do CO₂ no sistema até o extrator atingir a pressão pré-definida. No PRE esperou-se atingir a condição experimental e cessou-se o fornecimento de CO₂, através do fechamento das válvulas de retenção (V9 e V17), para manter o gás no extrator. Ao final de cada ensaio, abriu-se a válvula de

retenção V17 para a redução gradativa da pressão, durante 1 hora, e coletou-se o material lipídico que foi extraído e que não aderiu no leito contendo amido. O mesmo procedimento foi feito para a PRD, mantendo-se, no entanto, abertas as válvulas V9 e V17, de modo a promover a passagem de CO₂ no extrator durante todo o ensaio.

3.2.3 Análise dos produtos do processo de extração-impregnação

Ao final de cada ensaio, foi feita uma extração por *Soxhlet* com éter de petróleo P.A. da TMD residual e do amido impregnado. Em cada fração de óleo, foi feita a determinação de carotenos expressos em β -caroteno (item 3.1.1).

O amido de milho impregnado de óleo rico em caroteno foi submetido à análise colorimétrica citada no item 3.2.1.1.

3.2.4 Avaliação da cinética de degradação do caroteno impregnado no amido

A degradação dos carotenos impregnados no amido foi avaliada de acordo com o método descrito por Neves (2013), no ensaio que resultou na maior quantidade de caroteno retida. Cerca de 1 g de amostra, devidamente homogeneizada, foi submetida a três temperaturas diferentes 100, 120 e 150°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e em tempos de 10, 20, 30 e 40 minutos. As temperaturas utilizadas foram selecionadas baseadas em temperaturas de forneamento de biscoitos, com base em Finco (2009) e Saydelles (2010).

Os ensaios foram realizados, em triplicata, em cadinhos de alumínio (Figura 9), com 3 cm de diâmetro, em estufa com circulação de ar (QUIMIS Q-314 M 122). Após a redução da temperatura dos recipientes em dessecador, fez-se análise colorimétrica por medida direta em colorímetro digital e quantificou-se o teor de caroteno de acordo com o item 3.2.1.1.



Figura 12 – Amido impregnado usado na avaliação de estabilidade dos carotenos (Fonte: autor)

3.2.5 Avaliação estatística

Os dados experimentais foram tratados e realizada análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$) utilizando o software Statistica 7.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Características física e físico-química dos materiais

3.3.1.1 Características físico-química da TMD

A TMD foi caracterizada físico-quimicamente e os resultados, em base seca, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Características físico-químicas da TMD

Parâmetros	Valor médio \pm desvio padrão
Umidade (%)	55,05 \pm 0,83
Cinzas (%)	1,91 \pm 0,03
Lipídeos (%)	13,52 \pm 0,78
Proteínas (%)	3,73 \pm 0,11
Fibra bruta (%)	35,20 \pm 4,24
Carotenos totais no óleo ($\mu\text{g/ g de óleo}$)	2174,77 \pm 32,42
Carotenos totais na TMD ($\mu\text{g/ g de TMD}$)	142,25 \pm 2,12

O valor de umidade encontrado é devido ao tratamento ao qual frutos de dendê são submetidos no processamento da empresa fornecedora da matéria-prima. Os cachos de dendê são submetidos a processo de autoclavagem para separação dos frutos e em seguida, os frutos são submetidos a tratamento com vapor para retirada de sujidades existentes, não passando por nenhuma etapa de secagem.

Ao avaliar o resultado de cinzas, encontrou-se um valor aproximado ao encontrado de 1,08 a 2,54% para a polpa de pupunha, fruto com características semelhantes ao dendê (CARVALHO et al., 2013).

O teor de lipídeos indica que o processo industrial de extração do óleo foi eficiente e superior (13,52%) ao reportado por Bomfim; Silva; Santos (2009), que encontraram 8,54% de lipídeos para torta de dendê e em torno de 6 a 7% descrito por Abdalla et al., (2008).

Já o percentual de proteínas (3,73%) foi inferior ao encontrado na literatura de 13,87% para torta de dendê usada como ração animal, sendo considerado um material pobre em proteína para sua aplicação como ração animal (BOMFIM; SILVA; SANTOS,

2009). Este valor sugere que há uma perda da proteína em virtude da desnaturação provocada pela autoclavagem para a separação de frutos do cacho de dendê e pela aplicação do tratamento com vapor com intuito de remover sujidades remanescentes, tratamento que provoca a diminuição da sua solubilidade em água, favorecendo a lixiviação para o óleo durante a prensagem do fruto.

O resultado obtido para fibra bruta mostra que este constituinte é majoritário, indicando que o fruto de dendê é fonte de fibra alimentar e semelhante quando comparado ao encontrado por Abdalla et al. (2008), que foi de 38 a 43 %.

França; Meireles (1997) encontraram em torno de 7,5 mg de carotenos/ g de óleo em TMD utilizando uma temperatura de 55°C e 250bar, entretanto, neste estudo a concentração inicial foi de aproximadamente 2174 µg/ g de óleo (≈363 µg de retinol). Isto pode ser devido às características intrínsecas de cada variedade do dendezeiro, visto que são utilizados híbridos diferentes nas diversas propriedades de cultivo de dendê. Além disso, pode haver degradação no processo de extração do óleo, devido ao tratamento térmico dos frutos que pode ter variações tanto no tempo de exposição como na temperatura do vapor usado.

De acordo com Ofori-Boateng; Lee (2013) a cadeia de produção do óleo de dendê produz anualmente 20 toneladas de resíduo por hectare e destes 12% representam somente a TMD (2,4 toneladas), a partir desse dado pode-se estimar a perda de 140 g de caroteno/kg de TMD, e ainda segundo Glass (2013) somente o Pará tem uma área plantada de 116 mil hectares, assim com base nas informações, chega-se ao valor estimado de 40 toneladas de carotenos não aproveitados anualmente no estado.

De modo geral, sabe-se que características físicas, físico-químicas e nutricionais de frutos de dendê, bem como seus constituintes, podem variar de acordo com a natureza das espécies, tipo de solo, tipo de adubação, período de safra, forma de processamento, tipo de armazenamento após processamento, etc., fatores como estes podem ter influência sob a diferença dos resultados encontrados e a literatura.

3.3.1.2 Características físico-químicas e físicas do amido de milho

O amido de milho comercial foi analisado de maneira a obter informações básicas da matéria-prima e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos do amido de milho utilizado

Análises Físico-Químicas	Valores médios ± Desvio	Legislação
	Padrão	
Umidade (%)	9,96 ± 0,05	< 14,00
Cinzas (%)	0,55 ± 0,11	< 0,20
Amido total (%)	89,20 ± 0,98	> 84,00
Acidez total titulável (mL NaOH.100g ⁻¹)	2,05 ± 0,19	< 2,50
Carotenos totais (µg/ g de amido)	ND	-*

ND = Não detectado pelo método de extração utilizado

* Não estabelecido pela ANVISA

O resultado obtido para umidade foi inferior ao encontrado por Weber; Collares-Queiroz; Chang, (2009), o qual foi de 13,7% para o amido de milho.

O percentual encontrado de amido total neste trabalho foi semelhante ao descrito por Mishra; Rai (2006) que foi 89,27%, estando de acordo com a legislação (ANVISA, 1978).

O percentual de cinzas presente no material estudado foi quase quatro vezes maior ao descrito por Souza; Andrade (2000), que encontrou um valor de 0,10 a 0,14% em amido lavado e comercial, comprovando que o teor de material inorgânico presente no amido de milho utilizado está fora do padrão, devido ao valor superior ao encontrado na literatura e ao que é definido pela legislação. Contudo, o teor de cinzas pode variar de acordo com sua origem (fonte do material natural) e até mesmo procedimentos agrônômicos utilizados na cultivar em que se extraiu o amido.

O resultado encontrado neste estudo para acidez total titulável se enquadrou nos valores encontrados por Dias et al. (2007) (1,75 a 3,10 mL NaOH.100g⁻¹) em amido de milho. Ao avaliar este parâmetro, pôde-se verificar a influência do mesmo no sabor e odor, e relacionar com a quantidade de ácidos orgânicos existentes no amido, o qual se encontra de acordo com o estipulado pela ANVISA (1978).

A análise de carotenos totais mostrou não ser possível detectar a concentração de carotenos, confirmando a ausência desse componente do amido.

Foi realizada a análise colorimétrica do amido de milho nativo (Tabela 6), com intuito de verificar instrumentalmente alterações na sua coloração, que pudessem justificar alteração na cor do amido após a impregnação do β-caroteno.

Tabela 6 - Análise colorimétrica do amido de milho antes da impregnação

Parâmetros	Média ± Desvio Padrão
Luminosidade (L*)	97,69 ± 0,87
Componente vermelho-verde (a*)	-6,22 ± 0,12
Componente amarelo-azul (b*)	10,19 ± 0,30
Tonalidade cromática (H)	121,66 ± 0,41
Croma (c*)	11,86 ± 0,33

A partir de definições de Lawless; Heymann (1998) avaliaram-se os valores de cor do amido de milho. O valor encontrado de L* indica uma coloração branca (cor clara) por estar próximo à 100. O valor de a* mostra uma leve tendência ao verde, enquanto o valor de b* indicou uma mínima tendência ao amarelo. Para o H, encontrou-se um valor entre o amarelo puro (90) e o verde puro (180), entretanto, mais próximo ao amarelo. Relacionando o valor de H com o baixo valor obtido para o croma (c*), nota-se que o amarelo encontrado para o amido de milho não é intenso, possuindo uma tonalidade mais clara e próxima ao branco, como indicado pelo valor instrumental de L*.

3.4 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO

O processo de extração-impregnação foi realizado por dois métodos distintos, em regime estático (PRE) e regime dinâmico (PRD). Nos dois casos, a temperatura e a pressão foram controladas, assim como a vazão de gás que foi mantida em 1,0 L/min para evitar o arraste do amido. A Figura 13 mostra o amido de milho e o leite montado antes e depois da impregnação.

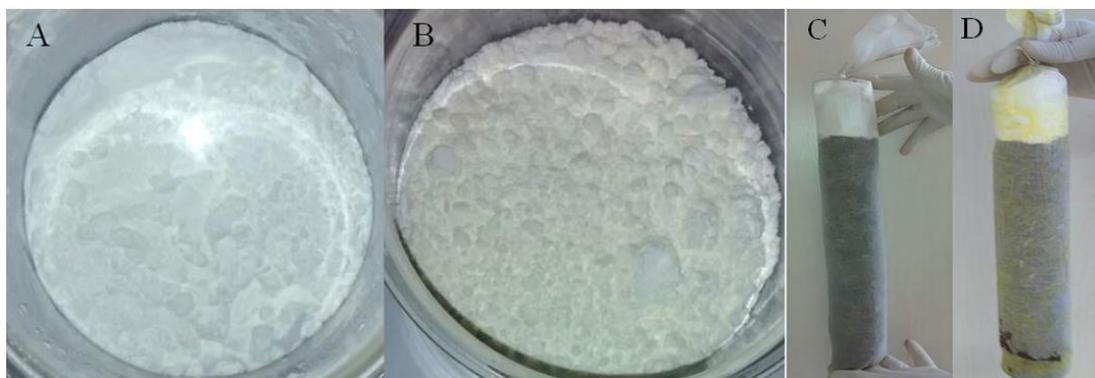


Figura 13 - Amido de milho (A), amido de milho impregnado (B), leite antes da impregnação (C) e após a impregnação (D) (Fonte: autor)

3.4.1 Impregnação em regime estático (PRE)

A Figura 14 apresenta as quantidades de óleo e carotenos impregnadas no amido de milho, no sistema PRE. Observa-se que ocorreu um aumento da impregnação do óleo com o aumento do tempo de processo até 90 minutos, havendo uma drástica diminuição deste no tempo de 240 minutos. Comportamento este semelhante ao da Figura 10 que mostrou que no tempo de 90 minutos ocorreu o pico de extração do óleo. Logo, quanto mais óleo é extraído, mais óleo pode ser impregnado pelo amido, confirmando uma afinidade entre o óleo e o amido, em detrimento do óleo e o CO₂ no estado supercrítico. Quando o óleo que está sendo extraído da TMD diminui por ocorrer uma inversão no sentido da transferência de massa, ou seja, depois de 90 minutos, quando há a máxima concentração de óleo no amido, começa a haver uma dessorção do amido impregnado, justificando a redução da quantidade de óleo impregnado no tempo de 240 minutos.

Quanto à concentração de carotenos no amido, nota-se que esta seguiu o mesmo comportamento do óleo, ou seja, em virtude da solubilidade do caroteno no óleo, este também fica impregnado no amido. A concentração máxima de caroteno foi de 21 µg/g de amido.

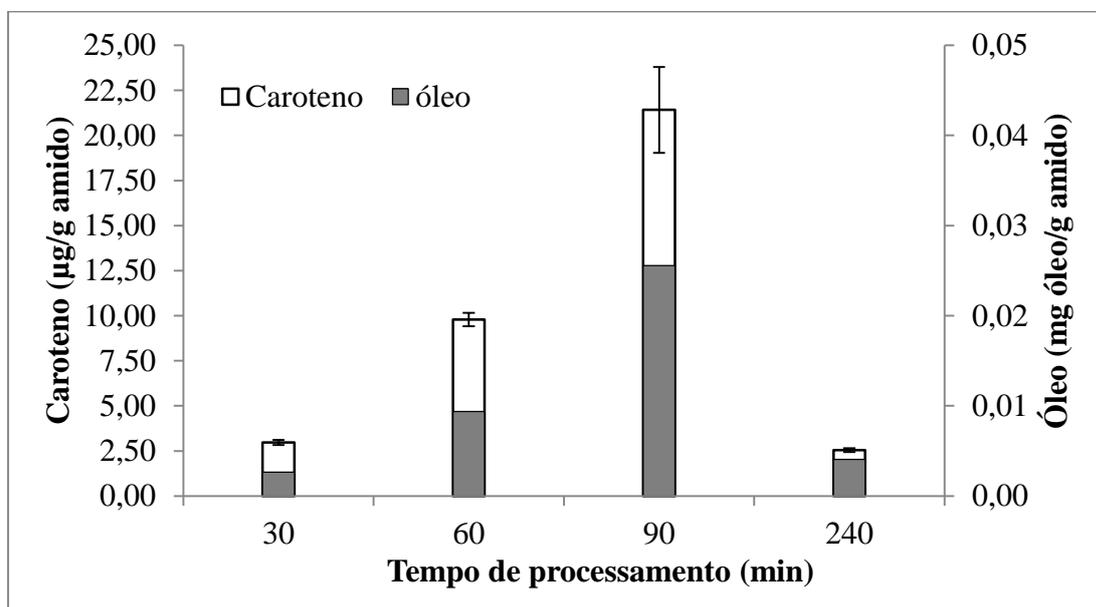


Figura 14 – Concentração de óleo e carotenos impregnados no amido de milho em regime estático

Foi aplicado o teste Tukey ($p < 0,05$) entre os quatro ensaios realizados, com intuito de verificar se os resultados apresentavam diferenças significativas. A análise mostrou que apenas os ensaios feitos durante 30 e 240 minutos foram estatisticamente iguais. Em

virtude das concentrações de óleo e caroteno serem baixas, conclui-se então que o tempo de 30 minutos é insuficiente para que ocorra o processo de extração-impregnação de carotenos e, que o tempo de 240 minutos provoca um efeito negativo, ou seja, o óleo impregnado no amido é menor, havendo conseqüentemente a redução da concentração de caroteno no amido. Em estudos realizados na área farmacológica, a tecnologia supercrítica é utilizada na incorporação de algumas substâncias em fármacos, como por exemplo (Tabela 7), o uso de técnicas que promovam a produção de partículas sólidas de lipídeos contendo um composto ativo como o ácido ascórbico, o ibuprofeno, a insulina e entre outros (SANTO et al., 2013). Noronha et al., (2014), utilizou como idéia base a incorporação de um composto bioativo em filmes biodegradáveis, com intuito de elaborar embalagens ativas de alimentos, em que se obtiveram resultados promissores na adição de nanocápsulas de α -tocoferol como barreira à foto-oxidação de alimentos com alto valor lipídico, por exemplo. Assim, estudos futuros podem ser realizados, afim de se obter outras aplicabilidades ao amido de milho impregnado.

Tabela 7 - Aplicações de produção de partículas lipídicas sólidas utilizando a tecnologia supercrítica

Método	Composição lipídica	Composto ativo
Revestimento à base de fluido supercrítico	Gelucire [®] 50/02	Albumina de soro bovino
	Trimiristina	Albumina de soro bovino
Extração com fluido supercrítico de emulsões	Gelucire [®] 50/13, tripalmitina ou tristearina	Indometacina ou cetoprofeno
		Cloridrato pseudoefedrina ou albumina do soro bovino
Processo de co-injeção supercrítica	Precirol [®] ATO 5	
Partículas de soluções saturadas de gás	Óleo de palma hidrogenado	Teofilina
	Ácido mirístico ou tripalmitina	Ibuprofeno
	Cera de abelha	Mentol

3.4.2 Impregnação em regime dinâmico (PRD)

A Figura 15 apresenta a quantidade de óleo impregnada no amido de milho e a sua concentração de caroteno, no sistema PRD. O tempo de processo foi de até 90 minutos, no qual tem observado o maior rendimento em óleo e caroteno no PRE.

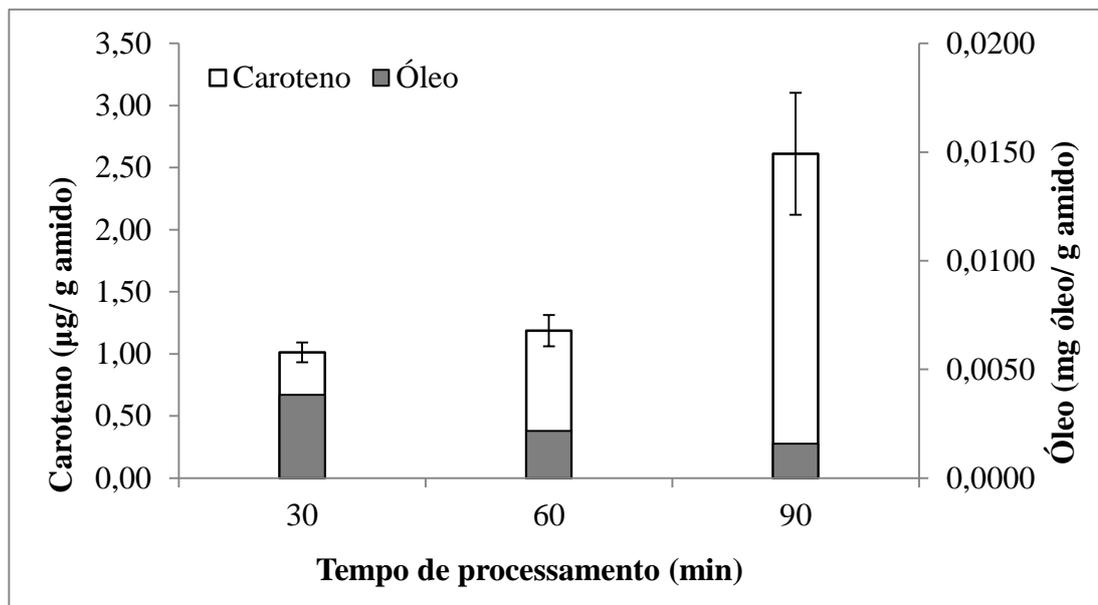


Figura 15 – Concentração de óleo e carotenos impregnados no amido de milho em regime dinâmico

Nota-se que a quantidade de óleo e caroteno contidos no amido de milho foi pequena. Esse comportamento, provavelmente se deve a um baixo tempo de residência do CO₂ ao passar pelo leito de amido e/ou ao mesmo tempo em que ocorria a impregnação do óleo/caroteno poderia estar ocorrendo à extração desses componentes no curso do processo, visto que as condições do processo eram as mesmas, mantendo a solubilidade desses componentes no CO₂.

3.4.3 Balanço de massa nos processos de extração-impregnação

A Tabela 8 apresenta os dados de balanço de massa nos dois processos PRE e PRD. Para o óleo residual da TMD, nos dois processos PRE e PRD, observa-se que o aumento do tempo de extração promove a extração do óleo da TMD, o que está de acordo com o fenômeno de extração até que este se mantenha o mínimo possível constante.

Para o óleo impregnado no amido, tem-se um aumento até os 90 minutos para o processo PRE, comportamento inverso observado no processo PRD. Confirmando o comportamento observado nas Figuras 14 e 15.

Tabela 8 - Dados experimentais para os balanços de massa em PRE e PRD

Impregnação	Tempo de processamento (min)						
	PRE				PRD		
	30	60	90	240	30	60	90
Óleo disponível na TMD (g)	9,51±0,02	9,79±0,02	9,80±0,03	9,80±0,01	9,81±0,02	9,79±0,02	9,79±0,01
Óleo retido no coletor (g)	0,39±0,09	0,26±0,01	0,33±0,17	0,75±0,14	6,48±0,32	5,60±0,57	6,75±0,47
Óleo residual da TMD (g)	7,72±0,22	5,28±0,53	7,46±0,27	3,71±0,54	2,71±0,33	1,56±0,63	1,95±0,01
Óleo impregnado no amido (g)	0,16±0,02	0,56±0,14	1,53±0,28	0,24±0,03	0,23±0,04	0,13±0,03	0,09±0,02
Perda de óleo no processo(g)	1,25±0,10	3,69±0,64	0,69±0,10	5,10±0,44	0,39±0,07	2,50±0,04	0,66±0,05

A massa de óleo disponível na TMD foi encontrada através do percentual lipídico com base na análise físico-química (6,73%) e a massa de TMD usada para cada ensaio de extração-impregnação. O óleo retido no coletor foi obtido a partir da pesagem do tubo de ensaio que recolheu o óleo extraído da TMD e não ficou retido no amido, a massa de óleo residual foi encontrada através da extração via solvente da TMD do leite após o processo de extração-impregnação e a perda de óleo foi calculada por diferença ([óleo disponível – (somatória do óleo presente no coletor, residual e impregnado)]).

As Figuras 15 e 16 apresentam a comparação entre os dois processos estudados PRE e PRD. Observa-se que durante os primeiros 90 minutos de extração o processo PRE supera todos os valores de óleo e carotenos impregnados no amido, com exceção somente para o tempo de 30 minutos, onde ocorreu o inverso, ou seja, o processo PRD foi superior ao PRE. Mais uma vez, indicando que no processo dinâmico pode estar ocorrendo à preferência desses constituintes pelo CO₂ em condições supercríticas.

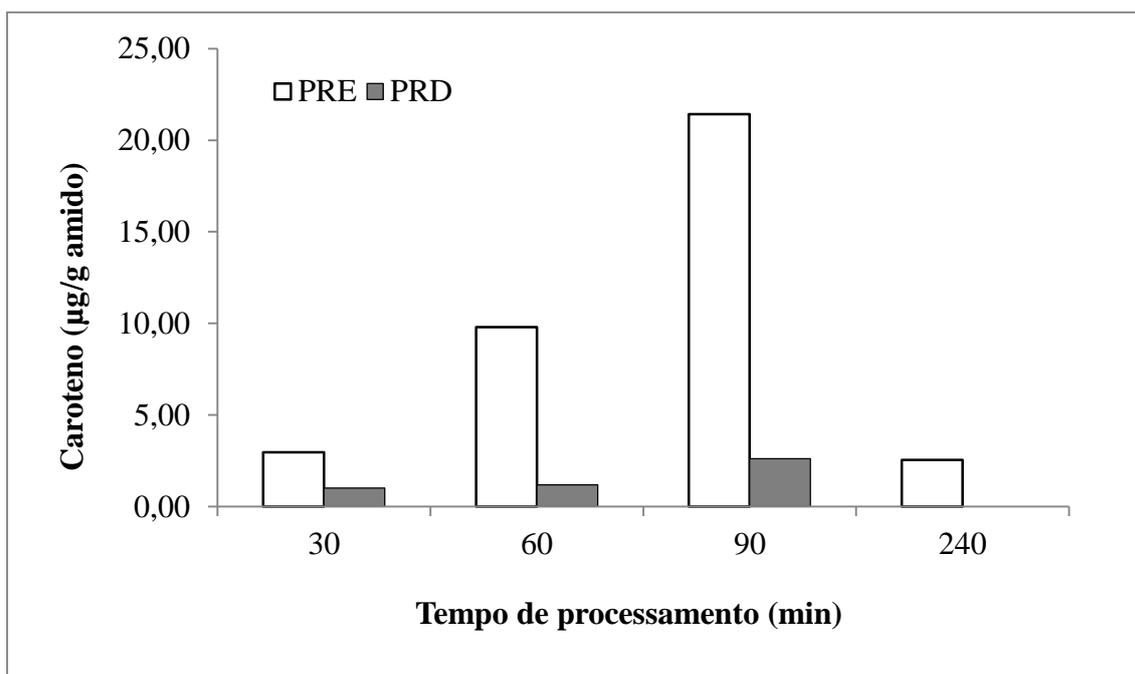


Figura 15 - Massa de óleo impregnada no amido de milho em PRE e PRD

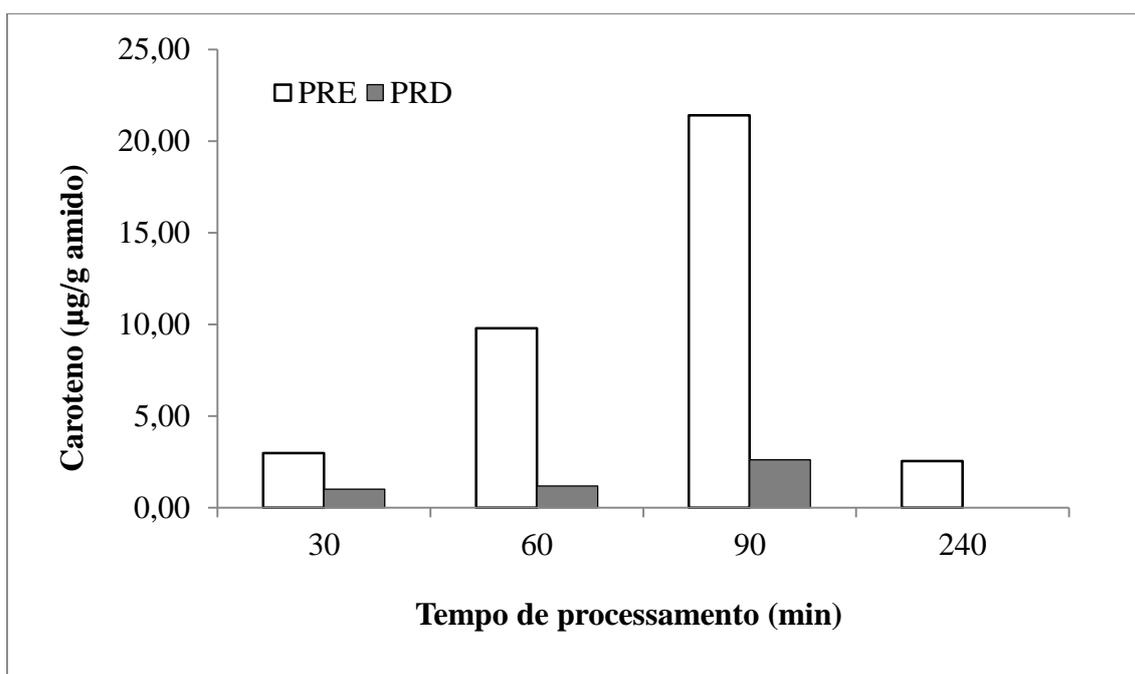


Figura 16 - Concentração de caroteno impregnado no amido em PRE e PRD

Para a geração do resultado apresentado (Figura 17), necessitou-se a extração do óleo, via *Soxhlet*, da coluna de amido utilizada em cada ensaio e a determinação via da concentração de carotenos via espectrofotometria. Determinou-se no fim do processo a eficiência (Figura 20) dos ensaios de impregnação em relação à massa de carotenos

presentes na TMD que foi 142,25 $\mu\text{g/g}$ de TMD, sendo esta concentração máxima de caroteno disponível para o processo de extração-impregnação (100%).

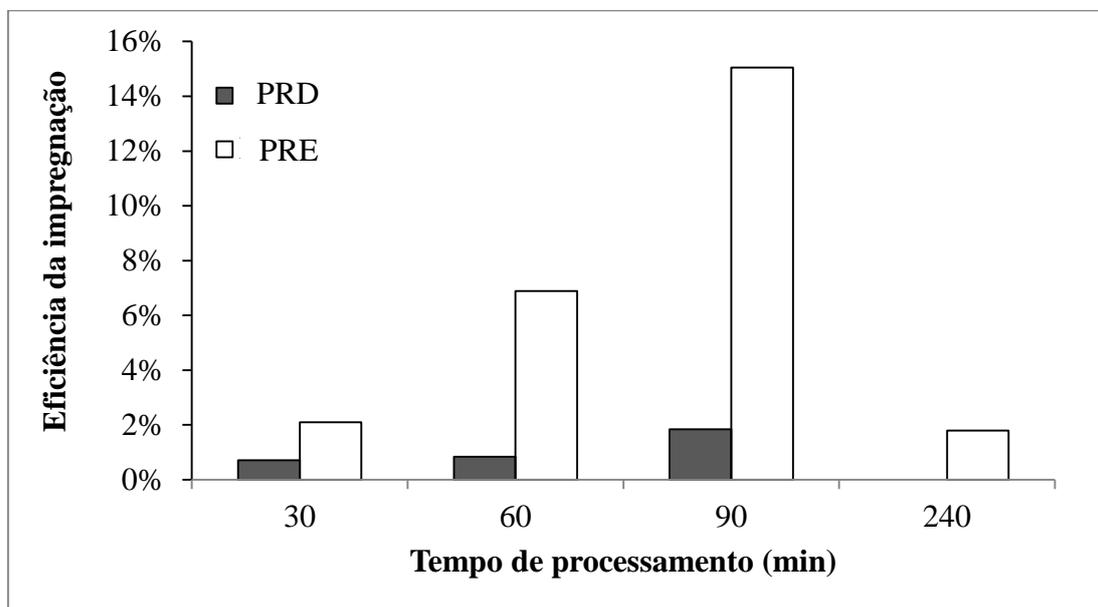


Figura 17 - Eficiência da impregnação de carotenos em diferentes condições

Nota-se que os ensaios em PRD apresentaram menor eficiência, atingindo um valor máximo de aproximadamente 2%, valor semelhante ao encontrado no ensaio de 30 e 240 minutos de processamento em PRE, destacando o ensaio de 90 minutos que atingiu 15% (m/m) de eficiência na impregnação, superior ao encontrado no estudo de Comin, Temelli e Saldaña (2012), em que a impregnação foi realizada em regime estático durante 8 horas de processo, obtendo uma eficiência de 11,4% (m/m) para o ácido oleico e 6,6% (m/m) para o óleo de linhaça, em amido de milho pré-gelatinizado.

De acordo com Comin, Temelli e Saldaña (2012), os lipídeos simples (ácidos graxos) possuem maior eficiência no processo de impregnação, devido à alta solubilidade e ao alto coeficiente de difusividade, ao serem comparados com misturas complexas de lipídeos (óleos vegetais). Entretanto, mesmo com a utilização de um óleo extraído da TMD, houve uma impregnação superior ao encontrado pelos autores, garantindo um processo mais eficaz no presente trabalho. Supõe-se que a diferença da composição dos óleos e a estrutura dos amidos (pré-gelatinizada e sem pré-tratamento) possam ter dito influência durante o processo de impregnação.

3.5 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DO AMIDO IMPREGNADO

Os amidos de milho impregnados foram submetidos à avaliação instrumental de sua cor, em que se verificaram os parâmetros L*, a*, b*, c* e H em todos os ensaios de extração-impregnação realizados, dados que foram comparados ao amido de milho sem impregnação do óleo rico em carotenos (Tabelas 9 e 10), em que se aplicou um teste de Tukey ($p < 0,05$) para verificar se houve diferença significativa entre os tempos de impregnação nos dois processos estudados, PRE e PRD.

Tabela 9 – Parâmetros de cor do amido de milho impregnado em PRE

Parâmetros	Tempo de processamento (min)				
	0	30	60	90	240
L*	97,69 ^c ±0,87	95,96 ^{a,b} ±0,93	95,75 ^a ±1,15	96,73 ^{b,c} ±0,58	97,53 ^c ±0,42
a*	-6,22 ^{a,b} ±0,12	-6,20 ^a ±0,27	-6,47 ^b ±0,30	-6,16 ^a ±0,09	-6,35 ^{a,b} ±0,12
b*	10,19 ^a ±0,30	17,13 ^b ±1,11	16,89 ^b ±1,38	16,91 ^b ±0,70	16,59 ^b ±1,05
c*	11,86 ^{ca} ±0,33	18,29 ^{b,c} ±0,94	18,55 ^c ±1,69	18,02 ^{b,c} ±0,66	17,77 ^b ±1,01
H	121,66 ^b ±0,41	109,97 ^a ±1,85	109,19 ^a ±2,28	110,11 ^a ±0,92	111,07 ^a ±1,06
ΔE	-	7,22 ^a ±1,11	6,77 ^a ±0,92	6,82 ^a ±0,73	6,42 ^a ±1,25

A Tabela 8 mostra que houve mudança na cor instrumental do amido de milho sem impregnação e os amidos de milho impregnados. Ratificando que ocorreu a impregnação do óleo rico em carotenos no leite de amido, fato que pôde ser notado pelo aumento do valor de b* quando comparado ao amido sem impregnação, o qual indica uma pequena tendência ao amarelo. Os valores encontrados para a variação de cor (ΔE) dos amidos não apresentaram diferença estatística, o que evidencia que a concentração de carotenos adicionada ao leite de amido não foi mínima para promover a alteração da cor entre os ensaios de PRE.

Tabela 10 - Parâmetros de cor do amido de milho impregnado em PRD

Parâmetros	Tempo de processamento (min)			
	0	30	60	90
L*	97,69 ^a ±0,87	96,95 ^a ±1,15	97,14 ^a ±1,02	97,15 ^a ±0,72
a*	-6,22 ^a ±0,12	-6,27 ^a ±0,06	-6,32 ^a ±0,10	-6,23 ^a ±0,14
b*	10,19 ^a ±0,30	15,07 ^b ±1,46	14,79 ^b ±1,06	16,31 ^b ±0,97
c*	11,86 ^a ±0,33	16,33 ^b ±1,34	16,25 ^b ±0,80	17,55 ^b ±1,03
H	121,66 ^b ±0,41	112,74 ^a ±2,12	112,91 ^a ±1,46	110,81 ^a ±1,22
ΔE	-	5,05 ^{a,b} ±1,50	4,74 ^a ±1,06	6,18 ^b ±1,00

Ao analisar os parâmetros colorimétricos na Tabela 9, obtidos nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de processamento, percebeu-se que não houve diferença estatística em nos parâmetros avaliados nos ensaios PRD, motivo esse justificável pelo pouco tempo de contato entre o sistema gás+óleo e o amido de milho, não alterando visualmente as características dos amidos impregnados, contudo em relação ao amido de milho não processado, perceberam-se variações dos parâmetros b* e c* em que houve o aumento do valor desses parâmetros, que indica um modesto aumento na tonalidade do amarelo.

Nos ensaios realizados em PRE (30, 60, 90 e 240 minutos) e PRD (30, 60 e 90 minutos) os amidos não apresentaram mudanças visuais perceptíveis, não sendo possível separar visualmente qual o método e tempo utilizado no processo de extração-impregnação. Contudo comparado com o amido nativo, notou-se alteração de cor em relação aos amidos que sofreram impregnação.

3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

O produto resultante do ensaio de maior impregnação (90 minutos em regime estático) foi submetido a uma avaliação de estabilidade térmica dos carotenos aderidos ao amido de milho em temperaturas de 100, 120 e 150°C e cinco intervalos de tempos distintos (ANEXO III.D), o qual apresentava a concentração de caroteno de 21 µg/ g de amido (100%). A cada ponto retirado foi determinado a concentração de caroteno presente, como mostrado na Figura 18.

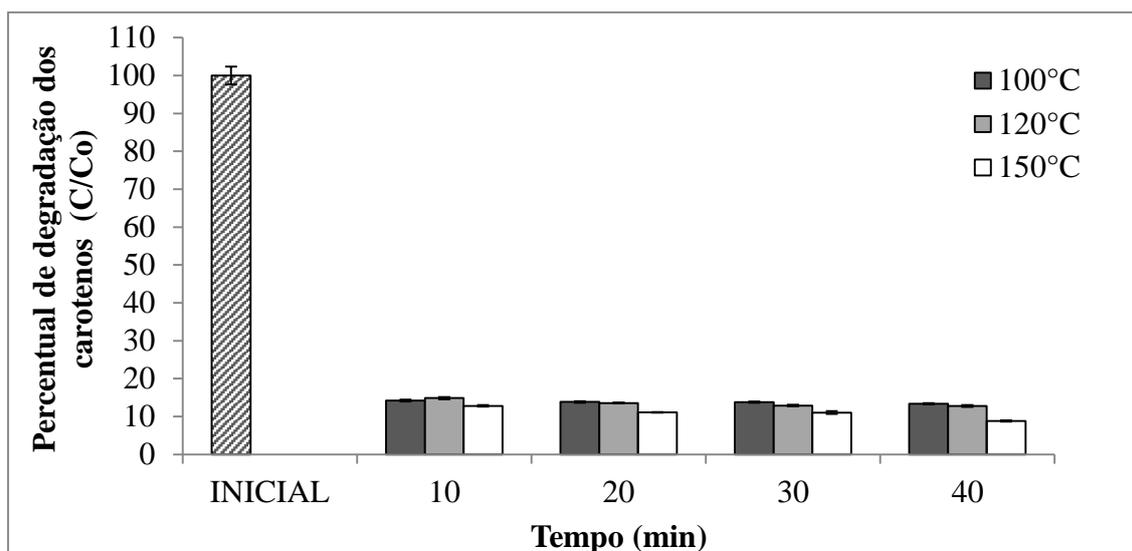


Figura 18 - Degradação de carotenos do amido de milho impregnado submetido a diferentes temperaturas

Após o aquecimento do amido em bandejas de alumínio fez-se a extração via solvente para a determinação e análise dos carotenos. A partir disso avaliou-se o comportamento da cinética de degradação de carotenos impregnados no amido de milho, nas três temperaturas (100, 120, 150°C) estudadas, verificaram-se nos primeiros 10 minutos que ocorreu uma grande perda desse componente, ou seja, a estrutura do amido não protegeu esse componente termossensível. Nota-se também, que a partir desse tempo a quantidade de caroteno permanece constante e estável, cerca de 13 %, até 40 minutos, tempo máximo estudado neste trabalho, nas temperatura de 100 e 120°C, fato não evidenciado na temperatura de 150°C, a qual apresentou uma pequena redução da concentração de carotenos.

O teste de Tukey ($p < 0,05$) foi feito para avaliar se a degradação térmica apresentou diferença significativa entre os demais tempos (20, 30 e 40 min). Pode-se constatar que não houve diferença para a temperatura de 100 e 120°C, apenas a 150°C houve decaimento significativo até 8,84%.

Em trabalhos encontrados na literatura foi possível verificar essa redução da concentração de carotenos após a exposição de alimentos a processamentos térmicos. Achir et al. (2010) verificou em óleos de palma que a concentração de alguns carotenos diminui em função do tempo de aquecimento, o mesmo foi evidenciado por Rodrigues et al. (2013) para o azeite de pequi. O comportamento observado se deve ao fato dos carotenos possuírem instabilidade química devido à insaturações presentes em sua

estrutura, o que torna esse composto suscetível a algumas reações de oxidação, viáveis em condições térmicas de processamento (RODRÍGUEZ-AMAYA, 1999).

De acordo com a RDC n° 269 da ANVISA (2005) o conteúdo de carotenos em retinol (RE) ingerido por dia deve ser de 400 µg RE, considerando crianças na faixa de 1 a 4, tal recomendação e a partir dos dados de degradação do caroteno durante a exposição do amido impregnado a elevada temperatura fez-se a conversão de caroteno em RE. Obteve-se durante 40 minutos de aquecimento em média de 0,48 µg RE a 100°C, 0,47 µg RE a 120°C e 0,32 µg RE a 150°C.

3.7 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados permitem dizer que o método de extração-impregnação em regime estático (PRE) é mais eficaz que o método de extração-impregnação em regime dinâmico (PRD) na retenção de caroteno em amido de milho, o qual apresentou uma impregnação de 21 $\mu\text{g/g}$ de amido para a PRE e 2,60 $\mu\text{g/g}$ de amido para a PRD.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v.37, p. 258-260, 2008.

ACHIR, N.; RANDRIANATOANDRO, V. A.; BOHUON, P.; LAFFARGUE, A.; AVALLONE, S. Kinetic study of β -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**. n.112, p.349-361, 2010.

ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Amidos e féculas. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Resolução RDC nº 269**, de 22 de setembro de 2005.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16. ed. Virginia, 1997.

AOCS – American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign: A.O.C.S., 1998.

BOMFIM, M. A. D.; SILVA, M. M. C.; SANTOS, S. F. Potencialidades da utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de caprinos e ovinos. **Revista Tecnologia & Ciência Agropecuária**. v.3, n.4, p.15-26, 2009.

CARVALHO, A. V.; BECKMAN, J. C.; MACIEL, R. A.; FARIAS NETO, J. T. Características físicas e químicas de frutos de pupunheira no estado do Pará. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 35, n.3, p.763-768, 2013.

COMIN, L. M.; TEMELLI, F.; SALDAÑA, M. D. A. Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 61, p. 221-228. 2012.

CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.66, p.181-191, 2012.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n. 4, p. 794-799, 2007.

FINCO, A. M. O.; BEZERRA, J. R. V.; RIGO, M.; CÓRDOVA, K. R. V. Elaboração de biscoitos com adição de farinha de berinjela. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**. V.3, n.1, p.49-59, 2009.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17,

n.4, p.384-388, 1997. ISSN 1678-457X. Acessado em: 31/05/2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611997000400008&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 18, p.35-47. 2000.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Repórter Brasil – Organização de Comunicação e Projetos Sociais. São Paulo, 2013.

KIKIC, I.; VECCHIONE, F. Supercritical impregnation of polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 7, p. 399-405, 2003.

KUBOLA, J.; MEESO, N.; SIRIAMORNUN, S. Lycopene and beta carotene concentration in aril oil of gac (*Momordica ochinchinensis* Spreng) as influenced by aril-drying process and solvents extraction. **Food Research International**. v. 50, p. 664-669, 2013.

LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. Sensory evaluation of food. **Principles and Practices**. Chapman & Hall, New York. USA. 1998.

MACHADO, F. L. C.; CAMPOS, G.; SOUZA, M. T. G. Comparação entre os métodos de Lane-Eynon e polarimétrico para determinação de amido em farinha de mandioca. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. v, 68, n.1, p. 155-159, 2009.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**. v.20, p. 557-566, 2006.

NEVES, D. A. **Bioacessibilidade in vitro do ácido fólico em pão francês e avaliação de sua estabilidade térmica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. 2013.

NORONHA, C. M; CARVALHO, S. M.; LINO, R. C.; BARRETO, P. L. M. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α -tocopherol nanocapsules. **Food Chemistry**. V. 159, p. 529-535, 2014.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. Sustainable utilization of oil palm wastes for bioactive phytochemicals for the benefit of the oil palm and nutraceutical industries. **Phytochemistry Reviews**. v. 12, p.173-190. 2013.

RODRIGUES, M. L; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R.; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética da degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**. v.43, n.8, p.1509-15015, 2013.

RODRÍGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during and storage of foods. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**. v.1, n..49, p.38-47, 1999.

SANTO, I. E.; PEDRO, A. S.; FIALHO, R.; ALBUQUERQUE, E. C. Characteristics of lipid micro- and nanoparticles based on supercritical formation for potential pharmaceutical application. **Nanoscale Research Letters**. v.8, p. 386-403, 2013.

SAYDELLES, B. M.; OLIVEIRA, V. F.; VIERA, V. B.; MARQUES, C. T.; ROSA, C. S. Elaboração e análise sensorial de biscoito recheado enriquecido com fibras e com menor teor de gordura. **Ciência Rural**. v.40, n.3, p.644-647, 2010.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10, n. 1, p. 24-30, 2000.

VAN SOEST, P. J. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method of the determination of fiber and lignin. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**. v. 46, p.829-835, 1963.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.29, n.4, p.748-753, 2009.

CONCLUSÃO GERAL

A extração supercrítica é uma tecnologia eficiente no processo de impregnação de carotenos em materiais alimentícios, devido não alterar a estrutura do alimento a ser enriquecido. O método proposto neste trabalho, em regime dinâmico, pode ser uma alternativa viável na impregnação de outros compostos bioativos não aproveitados pela indústria de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v.37, p. 258-260, 2008.
- ACHIR, N.; RANDRIANATOANDRO, V. A.; BOHUON, P.; LAFFARGUE, A.; AVALLONE, S. Kinetic study of β -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**. n.112, p.349-361, 2010.
- AI YONGFENG. **Structures, properties, and digestibility of resistant starch**. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University, 2013.
- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Amidos e féculas. Resolução - CNNPA n° 12, de 1978.
- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Portaria n° 31, de 13 de janeiro de 1998.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Resolução RDC n° 269**, de 22 de setembro de 2005.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16. ed. Virginia, 1997.
- AOCS – American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign: A.O.C.S., 1998.
- BACKSTRAND, J. R. The history and future of food fortification in the United States: A public health perspective. **Nutrition Reviews**. v. 73, n. 9, p. 15-26, 2002.
- BASERI, H.; HAGHIGHI-ASL, A; LOTFOLLAHI, M. N. Effects of operating parameters on the cinnamaldehyde content of extracted essential oil using various methods. **Chemical Engineering & Technology**. v. 33, n.2, p.267-274, 2010.
- BOMFIM, M. A. D.; SILVA, M. M. C.; SANTOS, S. F. Potencialidades da utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de caprinos e ovinos. **Revista Tecnologia & Ciência Agropecuária**. v.3, n.4, p.15-26, 2009.
- CAMPOS, F. M.; ROSADO, G. P. Novos fatores de conversão de carotenóides provitamínicos A. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25, n. 3, p.571-578, 2005.
- CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**. v. 24, n. 4, p.509-515, 2001.
- CARVALHO, A. V.; BECKMAN, J. C.; MACIEL, R. A.; FARIAS NETO, J. T. Características físicas e químicas de frutos de pupunheira no estado do Pará. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 35, n.3, p.763-768, 2013.

COMIN, L. M.; TEMELLI, F.; SALDAÑA, M. D. A. Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 61, p. 221-228. 2012.

COSTA, D. A.; COLODO, J. C. N.; FERREIRA, G. D. G.; ARAÚJO, C. V.; MOREIRA, G. R. Uso da torta de dendê na alimentação de ruminantes. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**. V.14, n.2, p.133-137, 2011.

CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.66, p.181-191, 2012.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Revista Química Nova**. v. 32, n. 3, p.649-660, 2009.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n. 4, p. 794-799, 2007.

DORKO, C. Ingredients/additives-antioxidants used in foods. **Food Technology-Chicago**. v. 48, n. 4, p. 33-34, 1994.

EBONG, P. E.; OWU, D. U.; ISONG, E. U. Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*) on health. **Plant Foods for Human Nutrition**. v.53, p. 209-222, 1999.

FAO. **Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO)**. “Functional Properties of Starches”, Morton Satin. Acessado em: 23/10/2014. <http://www.fao.org/Ag/magazine/pdf/starches.pdf>

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations** – FAO agricultural services bulletin 148 – Small-Scale Palm Oil Processing in Africa. ISSN 1010-1365. 2002. Acessado em: 19/10/2014. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/005/y4355e/y4355e04.htm#bm04.1>.

FAO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Food and agriculture organization**. Roma: Codex Alimentarius, 1995.

FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição Araraquara**. ISSN. 0103-4235. v.19, n.4, p. 427-433, out./dez. 2008.

FINCO, A. M. O.; BEZERRA, J. R. V.; RIGO, M.; CÓRDOVA, K. R. V. Elaboração de biscoitos com adição de farinha de berinjela. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**. V.3, n.1, p.49-59, 2009.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n.4, p.384-388, 1997. ISSN 1678-457X. Acessado em: 31/05/2015. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611997000400008&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 18, p.35-47. 2000.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Repórter Brasil – Organização de Comunicação e Projetos Sociais. São Paulo, 2013.

JOMOVA, K.; VALKO, M. Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 70, p. 102-110. 2013.

KIKIC, I.; VECCHIONE, F. Supercritical impregnation of polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 7, p. 399-405, 2003.

KUBOLA, J.; MEESO, N.; SIRIAMORNUN, S. Lycopene and beta carotene concentration in aril oil of gac (*Momordica ochinchinensis* Spreng) as influenced by aril-drying process and solvents extraction. **Food Research International**. v. 50, p. 664-669, 2013.

LAU, H. L. N.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Food Engineering**. v.84, p.289–296. 2008.

LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. Sensory evaluation of food. **Principles and Practices**. Chapman & Hall, New York. USA. 1998.

MACHADO, F. L. C.; CAMPOS, G.; SOUZA, M. T. G. Comparação entre os métodos de Lane-Eynon e polarimétrico para determinação de amido em farinha de mandioca. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. v. 68, n.1, p. 155-159, 2009.

MAPA, **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Portaria N° 86 - Diário Oficial da União de 17 de março de 2011.

MARQUES, M. F.; MARQUES, M. M.; XAVIER, E. R.; GREGÓRIO, E. L. Fortificação de alimentos: uma alternativa para suprir as necessidades de micronutrientes no mundo contemporâneo. **HU Revista**. v. 38, n. 1, p. 79-86, 2012.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications**. Contemporary Food Engineering Series. Da – Wen Sun, Series Editor. CRC Press, 2009.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Pink shrimp (*P.brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Supercritical fluid extraction of carotenoid fraction. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 74, p.22–33. 2012.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**. v.20, p. 557-566, 2006.

MOURÃO, D. M.; SALES, N. S.; COELHO, S. B.; PINHEIRO-SANTANA, H. M. Biodisponibilidade de vitaminas lipossolúveis. **Revista Nutrição**. v.18, n.4, p.529-539, 2005

MUHAMMAD, M.; KHAN, M. A.; CHOONG, T. S. Y. Adsorptive Separation Studies of β -Carotene from Methyl Ester Using Mesoporous Carbon Coated Monolith. **Journal of Chemistry**. v. 2013. 2013.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; MOHD AZIZI, C.Y.; SETIANTO, W. B.; MOHD OMAR, A. K. Extraction of β -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. **Food Chemistry**. v. 125, p.262-267. 2011.

NANTANGA, K. K. M.; BERTOFT, E.; SEETHARAMAN, K. Structure of starch hydrolysates following in vitro oral digestion: Effect of botanical source of starch and hydrothermal treatments. **Starch-Stärke**. v. 65, p. 885-891. 2012.

NEOH, B. K.; THANG, Y. M.; ZAIN, M. Z. M.; JUNAIDI, A. Palm pressed fibre oil: A new opportunity for premium hardstock? **International Food Research Journal**. v.18, p.769-773. 2011.

NEVES, D. A. **Bioacessibilidade in vitro do ácido fólico em pão francês e avaliação de sua estabilidade térmica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. 2013.

NORONHA, C. M; CARVALHO, S. M.; LINO, R. C.; BARRETO, P. L. M. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α -tocopherol nanocapsules. **Food Chemistry**. V. 159, p. 529-535, 2014.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. Sustainable utilization of oil palm wastes for bioactive phytochemicals for the benefit of the oil palm and nutraceutical industries. **Phytochemistry Reviews**. v. 12, p.173-190. 2013.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food Bioprocess Technology**. v. 3, p. 340-372, 2010.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais**. São Paulo: Varela, p.95, 2005.

POPOVA, A. V.; ANDREEVA, A. S. Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes. Chapter VIII: Carotenoid–Lipid Interactions. **Science Direct**, v. 17, p.215-236. 2013.

RODRIGUES, M. L; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R.; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética da degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**. v.43, n.8, p.1509-15015, 2013.

RODRIGUES-AMAYA, D.; **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, OMNI Research: ILSI Press: Washington D. C. 1999

- RODRÍGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during and storage of foods. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**. v.1, n.49, p.38-47, 1999.
- SANTO, I. E.; PEDRO, A. S.; FIALHO, R.; ALBUQUERQUE, E. C. Characteristics of lipid micro- and nanoparticles based on supercritical formation for potential pharmaceutical application. **Nanoscale Research Letters**. v.8, p. 386-403, 2013.
- SAYDELLES, B. M.; OLIVEIRA, V. F.; VIERA, V. B.; MARQUES, C. T.; ROSA, C. S. Elaboração e análise sensorial de biscoito recheado enriquecido com fibras e com menor teor de gordura. **Ciência Rural**. v.40, n.3, p.644-647, 2010.
- SHI, X.; WU, H.; SHI, J.; XUE, S. J.; WANG, D.; WANG, W.; CHENG, A.; GONG, Z.; CHEN, X.; WANG, C. Effect of modifier on the composition and antioxidant activity of carotenoid extracts from pumpkin (*Cucurbita maxima*) by supercritical CO₂. **LWT - Food Science and Technology**. v. 51, p. 433-440. 2013.
- SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. dos S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**. v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.
- SIMABESP, Sindicato das Indústrias de Massas Alimentícias e Biscoitos do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.simabesp.org.br/site/mercado_biscoitos_simabesp.asp. Acessado em 19/08/2015.
- SO, A.; EF, C. Effects of periods of storage of sprouted seeds and growing media on the growth and development of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq) seedlings in the nursery. **Topclass Journal of Agricultural Research**. v.1, p.11-15. 2013.
- SÓLYOMA, K.; MAIER, C.; WEISS, J.; COCERO, M. J.; MATO, R. B.; CARLE, R.; SCHWEIGGERT, R. Structure–response relationship of carotenoid bioaccessibility and antioxidant activity as affected by the hydroxylation and cyclization of their terminal end groups. **Food Research International**. v. 66, p. 107-114.
- SOUZA, A. C.; DIAS, A. M. A.; SOUSA, H. C.; TADINI, C. C. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging. **Carbohydrate Polymers**. v. 102, p.830-837, 2014.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10, n. 1, p. 24-30, 2000.
- THAMER, K. G.; PENNA, A. L. B. caracterização de bebidas lácteas funcionais fermentadas por probióticos e acrescidas de prebiótico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26, n.3, p. 589-595, 2006.
- TOMASKO, D. L.; LI, H.; LIU, D.; HAN, X.; WINGERT, M. J.; LEE, L. J.; KOELLING, K.W. A. Review of CO₂ applications in the processing of polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 6431-6456, 2003.

TONELI, J. T. de C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados Na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, Especial, v.7, n.2, p.181-204, 2005.

TORRES, A.; ROMERO, J.; MACAN, A.; GUARDA, A.; GALOTTO, M. J. Near critical and supercritical impregnation and kinetic release of thymol in LLDPE films used for Food Packaging. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 85, p. 41-48, 2014.

TRANBARGER, T. J.; KLUABMONGKOL, W.; SANGSRAKRU, D.; MORCILLO, F.; TREGEAR, J. W.; TRAGOONRUNG, S.; BILLOTTE, N. SSR markers in transcripts of genes linked to post-transcriptional and transcriptional regulatory functions during vegetative and reproductive development of *Elaeis guineensis*. **BMC Plant Biology**. v. 12, p.1471-2229. 2012.

UENOJO. M; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**. v.30, n.3, p.616-622, 2007.

USDA: the United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service [Internet]. Disponível em: <http://www.pecad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=4243000>.

VALLE, J. M.; URREGO, F. A. Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO₂ extractions. A hypothesis paper. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 66, p.157-175. 2012.

VAN SOEST, P. J. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method of the determination of fiber and lignin. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**. v. 46, p.829-835, 1963.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.29, n.4, p.748-753, 2009.

WEI, P. C.; MAY, C. Y.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C. Supercritical Fluid Extraction of Palm Carotenoids. **American Journal of Environmental Sciences**. v. 4, p. 264-269. 2005.

WEI, P. C.; MAY, C. Y.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C. Supercritical fluid extraction of palm carotenoids. **American Journal of Environmental Sciences**. v.1, n.4, p. 264-269. 2005.

YAAKOB, Z.; ALI, E.; ZAINAL, A. MOHAMAD, M. TAKRIFF, M. S. An overview: biomolecules from microalgae for animal feed and aquaculture. **Journal of Biological Research**. v. 21, n. 6, p. 1-10, 2014.

ZANCUL, M. S. Fortificação de alimentos com ferro e vitamina a. **Revista de Medicina**. v. 37, p. 45-50, 2004.

ZORCA, M.; GĂINAR, I.; BALA, D. **The CO₂ density variation in the supercritical extraction of anet essential oils.** Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie, Anul XVI (serie nouă), v. 1, p. 43-47; 2007.

ANEXOS

ANEXO III. A – Massa de óleo extraído da TMD (g)

Tempo de coleta (min)	T=60°C, P=200bar, d=700kg/m³	T=50°C, P=250bar, d=820kg/m³	T=40°C, P=300bar, d=900kg/m³
10	0,78 ± 0,02	0,97 ± 0,04	1,14 ± 0,03
20	0,83 ± 0,02	1,16 ± 0,01	1,45 ± 0,19
40	1,54 ± 0,39	1,69 ± 0,09	1,56 ± 0,27
60	1,53 ± 0,46	1,96 ± 0,48	1,70 ± 0,07
90	1,44 ± 0,01	2,06 ± 0,06	1,70 ± 0,18
120	1,38 ± 0,06	1,87 ± 0,54	1,32 ± 0,48
150	1,31 ± 0,10	1,43 ± 0,65	1,23 ± 0,30
180	1,23 ± 0,10	1,28 ± 0,56	1,22 ± 0,48
210	1,18 ± 0,10	0,67 ± 0,18	1,20 ± 0,25
240	1,18 ± 0,14	0,64 ± 0,20	0,62 ± 0,01

ANEXO III.B – Taxa de extração do óleo extraído da TMD ($\Delta m/\Delta t$)

Tempo de coleta (min)	T=60°C, P=200bar, d=700kg/m³	T=50°C, P=250bar, d=820kg/m³	T=40°C, P=300bar, d=900kg/m³
10	0,0781	0,0971	0,1170
20	0,0828	0,1161	0,1354
40	0,0769	0,0843	0,0833
60	0,0764	0,0978	0,0869
90	0,0479	0,0686	0,0568
120	0,0460	0,0623	0,0440
150	0,0437	0,0475	0,0408
180	0,0411	0,0425	0,0407
210	0,0394	0,0224	0,0399
240	0,0393	0,0214	0,0207

ANEXO III.C – Carotenos totais na extração supercrítica da TMD

Tempo de coleta (min)	T=60°C, P=200bar, d=700kg/m ³	T=50°C, P=250bar, d=820kg/m ³	T=40°C, P=300bar, d=900kg/m ³
	10	191,20 ± 10,09	384,26 ± 15,80
20	68,06 ± 7,43	336,09 ± 19,11	542,96 ± 74,66
40	69,64 ± 11,98	359,11 ± 8,86	468,13 ± 16,30
60	114,61 ± 7,68	470,27 ± 24,75	559,56 ± 69,91
90	109,33 ± 23,60	546,00 ± 53,56	584,93 ± 113,56
120	169,45 ± 10,60	539,51 ± 18,30	528,95 ± 39,30
150	98,04 ± 3,78	652,18 ± 24,58	667,93 ± 138,74
180	233,96 ± 21,57	707,26 ± 30,61	572,13 ± 133,93
210	199,52 ± 6,76	578,12 ± 15,24	729,94 ± 248,81
240	168,43 ± 5,55	741,06 ± 41,98	617,69 ± 231,92

ANEXO III.D – Concentração de carotenos após a cinética de estabilidade térmica

Tempo (min)	Concentração de carotenos (µg/ g de amido)		
	T=100°C	T=120°C	T=150°C
0	21,42 ± 2,38	21,42 ± 2,38	21,42 ± 2,38
10	3,41 ± 0,07	3,18 ± 0,26	2,74 ± 0,20
20	3,04 ± 0,25	2,91 ± 0,04	2,38 ± 0,09
30	2,97 ± 0,23	2,76 ± 0,20	2,37 ± 0,36
40	2,96 ± 0,15	2,74 ± 0,26	1,89 ± 0,15