

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO PLENA EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE



#### THACIANA VIEIRA DE OLIVEIRA

APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE CAMARÃO SETE-BARBAS
(Xiphopernaeus kroyeri) DO MUNICÍPIO DE PIRAMBU/SE PARA OBTENÇÃO DA
ASTAXANTINA UTILIZANDO TÉCNICA DE EXTRAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS

SÃO CRISTÓVÃO/SE 2018

#### THACIANA VIEIRA DE OLIVEIRA

# APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE CAMARÃO SETE-BARBAS (Xiphopernaeus kroyeri) DO MUNICÍPIO DE PIRAMBU/SE PARA OBTENÇÃO DA ASTAXANTINA UTILIZANDO TÉCNICA DE EXTRAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título em Doutora em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal de Sergipe.

**Orientador**: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza **Coorientadora**: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Anita Maria de Lima

SÃO CRISTÓVÃO/SE Fevereiro/2018

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Oliveira, Thaciana Vieira de.

Oliveira, maciana vielra de O48a Aproveitamento do r

Aproveitamento do resíduo de camarão sete-barbas (*xiphopernaeus kroyeri*) do município de Pirambu/SE para obtenção da astaxantina utilizando técnica de extração com óleos vegetais / Thaciana Vieira de Oliveira; orientador Roberto Rodrigues de Souza. – São Cristóvão, 2018.

102 f.: il.

Tese (doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente)— Universidade Federal de Sergipe, 2018.

 Camarões - Pesca. 2. Carotenóides. 3. Resíduos orgânicos.
 Agroindústria - Pirambu,SE. 5. Impacto ambiental. I. Souza, Roberto Rodrigues de, orient. II. Título.

CDU 639.512

#### THACIANA VIEIRA DE OLIVEIRA

# APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE CAMARÃO SETE-BARBAS (Xiphopernaeus kroyeri) DO MUNICÍPIO DE PIRAMBU/SE PARA OBTENÇÃO DA ASTAXANTINA UTILIZANDO TÉCNICA DE EXTRÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, como requisito final para obtenção do título em Doutora em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal de Sergipe.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2018.

**BANCA EXAMINADORA** 

Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza Universidade Federal de Sergipe. Orientador

Dra. Anita Maria de Lima - Coorientadora
Universidade Federal de Sergipe PNPD/PRODEMA

Prof. Dr<sup>a</sup> Maria José Nascimento Soares Universidade Federal de Sergipe. Examinador interno

Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas Universidade Federal de Sergipe. Examinador externo

Prof. Dr<sup>a</sup>. Jacqueline Rego da Silva Rodrigues Universidade Federal de Sergipe. Examinador externo

Prof. Dr. Antônio Wilson Macedo de Carvalho Costa Instituto Federal de Sergipe. Examinador externo Este exemplar corresponde à versão da Tese de Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente concluído no Programa em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA
Universidade Federal de Sergipe.

Dra. Anita Maria de Lima

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA Universidade Federal de Sergipe.

É concedido ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) responsável pelo Curso de Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente permissão para disponibilizar, reproduzir cópia desta Tese e emprestar ou vender tais cópias



Thaciana Vieira de Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA Universidade Federal de Sergipe.

Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA Universidade Federal de Sergipe.

Dra. Anita Maria de Lima

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA Universidade Federal de Sergipe.

#### **AGRADECIMENTOS:**

Ao Deus que me guia dando forças para continuar em busca dos meus objetivos.

A minha família que mesmo a distância acompanha todas as minhas conquistas com entusiasmo me apoiando a todo momento.

Ao meu parceiro de vida Lucas Lo Ami que me incentivou na busca e continuidade deste sonho com muito carinho e paciência.

A minha coorientadora Dr<sup>a</sup>Anita Maria de Lima pela paciência, incentivo e todo conhecimento transmitido durante este período, além de todas as grandes ideias geradas, ela sem dúvidas foi meu braço direito e muitas vezes meu cérebro neste caminho tortuoso de construção da tese.

Ao meu orientador prof° Dr. Roberto Rodrigues de Souza por me conduzir gentilmente neste caminho de idéias compartilhadas da ciência.

A todos os docentes e colegas do PRODEMA, em especial a minha amiga e companheira de estudos Patrícia da Silva Cerqueira (*in memoriam*), a pessoa mais inteligente e dedicada que conheci neste doutorado e que me apoiou de diversas formas não me deixando desistir. Essa conquista é nossa e vivo hoje este momento tão esperado por nós e que por um tropeço da vida, o qual nunca vou entender, você não pôde concluir. Neste momento sinto que você continua a me acompanhar de onde estiver me mandando toda energia positiva como sempre foi, te guardarei eternamente no coração e memória.

#### RESUMO

Com a considerável expansão da indústria pesqueira brasileira e uma maior demanda populacional por alimentos de origem protéica, a produção de pescados aumentou e com ela surgiu também uma acelerada geração de resíduos provenientes do processamento destes, os quais são usualmente descartados no ambiente sem nenhum tipo de tratamento. Estes resíduos são constituídos de material orgânico como cabeça e carapaças, ricos em compostos bioativos como os carotenóides e o aproveitamento destes pode incrementar a economia do setor industrial, bem como de comunidades que dependem economicamente da pesca e beneficiamento, além de contribuir para mitigar os efeitos da degradação do meio ambiente, convertendo-se numa alternativa para que a atividade pesqueira se torne mais sustentável do ponto de vista técnico, ambiental, econômico e social. No município de Pirambu, a economia é baseada na pesca, principalmente a artesanal e muitas famílias tem esta atividade como fonte de subsistência. Porém, a degradação e assoreamento do Rio Japaratuba que corta a cidade tem chamado atenção das autoridades políticas e da população local, pois afeta o setor pesqueiro desta região despertando, portanto, o interesse de investigação das suas causas. Suspeita-se que uma das possíveis razões do desgaste ambiental observado pode estar ligada ao descarte de material orgânico proveniente do beneficiamento de peixes e camarões no porto que são descartados no leito do rio. Diante do exposto, a tese apresentada teve como objetivo propor uma forma de agregar valor aos resíduos do camarão processado na região por meio da extração do carotenóide astaxantina utilizando uma técnica simples e de menor impacto ambiental. Para isso sugeriu-se uma alternativa ao uso de óleo de girassol e óleo de mamona como solventes no processo de extração afim de colaborar com a agroindústria de pescados e com os pequenos beneficiadores de camarão da comunidade pesqueira da região de Pirambu-SE, ao rever seus processos produtivos por meio da proposta de aproveitar seus resíduos e diminuir os custos gerados com seu descarte. Além de otimizar a extração de astaxantina no estudo das variáveis independentes temperatura e tempo de extração, com o intuito de aumentar sua concentração e reduzir custos, bem como oferecer as indústrias de alimentos, farmacêutica, cosmética e de ração animal uma nova fonte de carotenóides naturais. Os resultados obtidos apontam as condições ideais de extração para obter uma maior concentração do carotenóide (18,43µg.g<sup>-1</sup>) com o uso de óleo de girassol numa temperatura média de 70°C em aproximadamente 5 horas. No caso do óleo de mamona, pelo ineditismo no uso deste solvente para este fim foi necessário obter os valores dos parâmetros comprimento de onda ( $\lambda_{máx}$ =435,8nm) e coeficiente de extinção específico (E=3056) possibilitando o cálculo do rendimento da astaxantina, sendo cosiderada as condições ideais apontadas para obter uma maior concentração do carotenóide (14,22µg.g<sup>-1</sup>) o tempo de 10 horas e temperatura 80°C. A pesquisa possibilitou, portanto, a inserção de uma técnica de obtenção de um carotenóide de alto valor agregado de forma simples e com baixo impacto ambiental, tornando-se uma oportunidade de renda para marisqueiras que dependem do beneficiamento do camarão, além de mitigar o descarte de um material com elevada carga orgânica que pode acarretar diversos prejuízos de ordem ambiental, econômica e social.

Palavras-chave: beneficiamento de camarão; subprodutos; carotenóides.

#### **ABSTRACT**

With the considerable expansion of the brazilian fishing industry and a greater population demand for food of protein origin, fish production increased and with it also emerged an accelerated generation of waste from the processing of these, which are usually discarded in the environment without any type of treatment. These residues are composed of organic material such as head and shells, rich in bioactive compounds such as carotenoids and their use can increase the economy of the industrial sector, as well as communities that depend economically on fishing and processing, and contribute to mitigate the effects of the degradation of the environment, becoming an alternative so that the fishing activity becomes more sustainable from the technical, environmental, economic and social point of view. In the municipality of Pirambu, the economy is based on fishing, mainly the craft and many families have this activity as a source of subsistence. However, the degradation and silting of the Japaratuba River that cuts through the city has attracted attention from the political authorities and the local population, since it affects the fishing sector of this region, thus arousing the interest of investigation of its causes. It is suspected that one of the possible reasons for the observed environmental degradation may be related to the disposal of organic material from the processing of fish and shrimp in the port that are discarded in the riverbed. In view of the foregoing, the thesis presented had the objective of proposing a way to add value to the shrimp residues processed in the region by extracting the astaxanthin carotenoid using a simple technique with a lower environmental impact. An alternative to the use of sunflower oil and castor oil as solvents in the extraction process was suggested in order to collaborate with the fish industry and the small shrimp beneficiaries of the fishing community of the region of Pirambu-SE, when reviewing their production processes by means of the proposal to take advantage of their waste and reduce the costs generated by their disposal. In addition to optimizing the extraction of astaxanthin in the study of the independent temperature and extraction time variables, in order to increase its concentration and reduce costs, as well as offer the food, pharmaceutical, cosmetic and animal feed industries a new source of natural carotenoids. The results obtained indicate the ideal extraction conditions to obtain a higher carotenoid concentration (18.43µg.g<sup>-1</sup>) with the use of sunflower oil at an average temperature of 70°C in approximately 5 hours. In the case of castor oil, it was necessary to obtain the values of the parameters wavelength ( $\lambda_{max}$ = 435,8nm) and specific extinction coefficient (E = 3056), allowing the calculation of yield of the astaxanthin, considering the ideal conditions indicated to obtain a higher concentration of the carotenoid (14.22 µg.g-1) the time of 10 hours and temperature 80°C. The research made possible the insertion of a technique to obtain a high value-added carotenoid in a simple way with low environmental impact, becoming an income opportunity for shellfish that depend on the shrimp processing, besides mitigating the disposal of a material with high organic load that can cause several environmental, economic and social damages.

**Keywords**: shrimp processing; subproducts; carotenoids.

### LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A) Visão geral das margens do Rio Japaratuba; B) Assoreamento das margens do rio;
C) Escoamento de efluentes e resíduos às margens do rio.
Figura 2 - Representação da astaxantina em pó e em cápsula
Figura 3 - Fluxograma/sequência do preparo das amostras de resíduos de camarão
Figura 4 - Fluxograma das etapas de extração de astaxantina em óleo vegetal
Figura 5 - Extratos oleosos de astaxantina
<b>Figura 6</b> - Gráfico da concentração de astaxantina em óleo de girassol em função do tempo e
temperatura sob condições de agitação.
Figura 7 - Gráfico da concentração de astaxantina em óleo de mamona em função do tempo e
temperatura sob condições de agitação.
Figura 8 - Estrutura química da astaxantina
<b>Figura 9</b> - Estrutura da astaxantina trans.
Figura 10 - Estrutura da astaxantina cis
Figura 11- Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina (Y) em função do tempo (X <sub>1</sub> ), e
temperatura (X <sub>2</sub> ) de extração e sua interações
Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de
resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração
Figura 13 - Curvas de nível do gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina
a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração
Figura 14 - Perfis para o rendimento predito de astaxantina e o nível desejável dos fatores tempo
e temperatura para extração ótima de astaxantina no óleo de girassol
<b>Figura 15</b> - Curva da varredura para determinação do $\lambda_{max}$ da amostra padrão de astaxantina em
óleo de mamona
<b>Figura 16</b> - Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina $(Y)$ em função do tempo $(X_1)$ e
temperatura (X <sub>2</sub> ) de extração e sua interações
Figura 17 - Representação gráfica dos valores observados e previstos estatisticamente em relação
ao rendimento de astaxantina extraída com óleo de mamona
Figura 18 - Gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de
resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração
Figura 19 - Curvas de nível do gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina
a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração
Figura 20 - Perfis para o rendimento predito de astaxantina e o nível desejável dos fatores tempo
e temperatura para extração ótima de astaxantina no óleo de mamona

#### LISTA DE TABELAS

<b>la bela 1</b> - Produção de crustáceos (t) da pesca extrativa marinha em 2009, 2010 e 2011	. 1
<b>\Gammaabela 2</b> -Delineamento composto central rotacional $2^2$ utilizando óleo de girassol para extração	)
de astaxantina (variável dependente)6	6
<b>la bela 3</b> - Valores observados e previstos do rendimento de astaxantina extraída em óleo de	
girassol $\epsilon$	8
<b>l'abela 4</b> -Delineamento composto central rotacional 2 <sup>2</sup> utilizando óleo de mamona para extraçã	0.
de astaxantina (variável dependente)	30

#### LISTA DE SIGLAS

ASX Astaxantina

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAO Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

FDA Food and Drug Administration of the United States

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LDL Low Density Lipoproteins

MPA Ministério da Pesca e Aquicultura

ONGs Organizações Não Governamentais

ONU Organização das Nações Unidas

SUDEPE Superintendência de Desenvolvimento da Pesca

UV Ultravioleta

#### LISTA DE SÍMBOLOS

 $\lambda_{m\acute{a}x}$  Comprimento de onda na absorção máxima

 $E_{1cm}^{1\%}$  Coeficiente de extinção

% Percentual t Tonelada km Kilômetro

mg.100g<sup>-1</sup> Miligrama por 100 gramas

N NitrogênioS Enxofre

mg.kg<sup>-1</sup> Miligrama por kilo mg.dia<sup>-1</sup> Miligrama por dia

US\$ Dólar R\$ Reais

mg Miligrama

km² Kilômetro quadrado m/km Metro por kilômetro

m Metros
mL Milímetro
g Grama

 $\mu g.g^{\text{-}1} \hspace{1.5cm} \text{Micrograma por grama}$ 

°C Grau Celsius

mg.g<sup>-1</sup> Miligrama por grama

CO<sub>2</sub> Gás carbônico m/m Metro por metro

atm Atmosfera
nm Nanômetro
KJ Kilojoules
cal Calorias
mPa.s Milipascal

### SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. Sociedade, natureza, e desenvolvimento sustentável relacionado a pesca e benef do camarão	
2.2. Panorama da pesca do camarão no Brasil e no estado de Sergipe	7
2.3. Geração de resíduos do processamento do camarão e impacto ambiental	13
2.4. Aproveitamento do resíduo do beneficiamento de camarão	14
2.5. Carotenóides	17
2.5.1. Estrutura, propriedades e funções	17
2.5.2. Astaxantina	19
3. METODOLOGIA GERAL	23
3.1. Delimitação da área de pesquisa	23
3.2. Procedimentos metodológicos	24
3.2.1. Métodos em laboratório (extração de astaxantina de resíduos de camarão)	24
3.2.1.1. Preparação dos resíduos de camarão	24
3.2.1.2. Extração de astaxantina em diferentes óleos	
3.2.2. Planejamento e análise estatística	26
3.2.3. Testes de extração da astaxantina com agitação	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES (TESTES COMPLEMENTARES DE EXTRA ASTAXANTINA COM AGITAÇÃO)	AÇÃO DA
4. REFERÊNCIAS	29
MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA ASTAXANTINA COM BAIXO IMPACTO AMB PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO E SUAS APLICAÇÕES	
RESUMO	40
1. INTRODUÇÃO	41
2. PROCESSAMENTO DO CAMARÃO E GERAÇÃO DE RESÍDUOS	42
3. ASTAXANTINA	44
4. IMPORTÂNCIA COMERCIAL DA ASTAXANTINA	46
5. APLICAÇÕES DA ASTAXANTINA	46
5.1. Indústria de alimentos	46
5.2. Indústria farmacêutica, nutracêutica e cosmética	47
5.3. Aquicultura e avicultura	48
6. PRODUÇÃO DE ASTAXANTINA SINTÉTICA	49
7. EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA COM BAIXO IMPACTO AMBIENTAL	

7.1. Extração com óleos vegetais	50
7.2. Extração por processos biotecnológicos	52
7.3. Extração com fluídos supercríticos e alta pressão	52
8. CONCLUSÃO	54
9. REFERÊNCIAS	55
OBTENÇÃO DO EXTRATO DE ASTAXANTINA A PARTIR DE RESÍDUOS CAMARÃO SETE-BARBAS ( <i>XIPHOPENAUS KROYERI</i> ): ESTUDO DAS CONDIO ÓTIMAS COM VISTAS A APLICAÇÃO NA COMUNIDADE PESQUEIRA PIRAMBU/SE	ÇÕES DE
RESUMO	62
1. INTRODUÇÃO	63
2. MATERIAL E MÉTODOS	65
2.1. Preparação dos resíduos de camarão	65
2.2. Extração da astaxantina	65
2.3. Análise estatística	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4. CONCLUSÃO	71
5. REFERÊNCIAS	72
AVALIAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA COMO SOLVENTE NA EXTRAÇÃO ASTAXANTINA EM RESÍDUOS DE CAMARÃO SETE BARBAS (XIPHOPERNA KROYERI): DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO	AEUS
RESUMO	74
1. INTRODUÇÃO	75
2. MATERIAL E MÉTODOS	77
2.1. Preparação dos resíduos de camarão	77
2.2. Extração da astaxantina dos resíduos de camarão	78
2.3. Rendimento de astaxantina no óleo pigmentado	78
2.4. Determinação de coeficiente de extinção	79
2.5. Teste de extração da astaxantina em resíduo de camarão-sete-barbas	79
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
3.1. Absorção máxima e coeficiente de extinção da astaxantina padrão em óleo de mamon	a . 80
3.2. Rendimento de astaxantina no óleo de mamona pigmentado	
3.3. Otimização de condições para extração de astaxantina em óleo de mamona	81
4. CONCLUSÃO	
	83
5. REFERÊNCIAS	83 86

#### 1. INTRODUÇÃO GERAL

Algumas práticas humanas, em particular os processos produtivos locais como a atividade pesqueira ainda demandam atenção com relação aos resíduos gerados em sua cadeia de produção. Em municípios onde esse exercício adquire importância econômica com impactos no desenvolvimento social é necessário um olhar mais criterioso sobre os impactos ambientais crônicos ocasionados pelo manejo equivocado dos resíduos pesqueiros ao longo de décadas, que invariavelmente afetam diretamente as regiões estuarinas dessas cidades refletindo de maneira direta ou indireta na degradação da qualidade de vida dessas comunidades.

A pesca marinha do camarão é uma das atividades que mais se destacam no Brasil em função da sua expansão no mercado e seu acelerado desenvolvimento, em especial na região nordeste, apoiado por crescentes investimentos revelando-se uma importante atividade econômica do setor produtivo nessa região e uma alternativa em relação a geração de renda da população costeira. Entretanto, esse ramo, como qualquer outro, que objetiva a produção de bens de consumo, transforma recursos naturais e gera subprodutos que, na maioria das vezes, tornam-se poluentes ambientais, o que coloca em pauta a questão da sustentabilidade ambiental da atividade nos próximos anos e a correta avaliação dos riscos aos quais nossos ecossistemas estão sendo submetidos.

Para acompanhar uma acentuada demanda populacional por alimentos fontes de proteína como o camarão, a pesca tem gerado impactos negativos que incluem danos ambientais ao ecossistema e prejuízos econômicos e sociais, o que acaba tornando-se uma ameaça a fonte de sobrevivência e a cultura de comunidades que habitam principalmente as regiões de mangue, visto que tem essa área costeira como prioritária para seu desenvolvimento. Neste sentido, a atividade pesqueira de camarão enfrenta o desafio de colaborar com o aumento do volume de geração de alimentos para uma demanda populacional crescente e ao mesmo tempo refletir sobre os paradigmas de produção e consumo que norteiam esta atividade que possam levar ao máximo a redução dos impactos socioambientais.

A expansão da pesca de camarão, principalmente pelo intenso uso dos recursos naturais, já vem chamado a atenção de vários grupos de estudiosos e ambientalistas preocupados com os

seus impactos ambientais, econômicos e sociais. Por ser comum a áreas costeiras e manguezais, problemas como desmatamento de áreas de mangues, mudanças do fluxo das marés, lançamentos de efluentes, alta produção de resíduos orgânicos, disseminação de doenças e contaminação das águas são comumente relatados.

A intensa geração de resíduos, principalmente a casca e cabeça que são muitas vezes enterradas e, ao longo do tempo, tem sua carga orgânica carregada aos leitos fluviais, contaminando-os, torna-se um dos desafios deste setor. Para mitigar esse problema é necessário que empreendimentos deste seguimento tenham uma maior preocupação e avalie seus aspectos e impactos gerados por seus processos ao longo de todo o ciclo de vida do produto na cadeia produtiva.

Sob esse aspecto surge a necessidade de pesquisas que indiquem de que forma pode-se aproveitar estes resíduos de forma a colaborar com o setor produtivo do camarão. Uma alternativa que será abordada neste trabalho é a obtenção de astaxantina por meio da utilização dos subprodutos provenientes da cadeia produtora do camarão. Esse composto químico é utilizado principalmente como insumo na forma de corante nas indústrias de alimentos, cosmética, farmacêutica e na fabricação de ração para o cultivo do camarão em cativeiro, além de possuir elevado valor comercial.

A importância deste estudo baseia-se, portanto, na integração entre propostas de desenvolvimento sustentável para a produçãodo camarão e o crescimento socioeconômico das comunidades ribeirinhas, gerando uma alternativa de aproveitamento dos rejeitos do beneficiamento a um baixo nível de uso energético.

A pesquisa parte da hipótese de que a utilização de resíduos provenientes do beneficiamento do camarão é viável para a obtenção de astaxantina propondo uma alternativa econômica e ambientalmente sustentável para esta atividade ao rever seus processos produtivos e agregar valor aos seus subprodutos.

Neste contexto, a tese tem por objetivo extrair astaxantina a partir de resíduos de camarão criando uma alternativa para uma produção mais sustentável no estado de Sergipe utilizando uma técnica simples e de baixo impacto ambiental por meio do uso de óleo de girassol e óleo de mamona como solventes no processo de extração.

Como objetivos específicos considera-se:

- a) Determinar as melhores condições para a extração da astaxantina do resíduo do camarão, mediante estudo das variáveis independentes temperatura e tempo, afim de otimizar o processo com o intuito de aumentar a concentração do extrato e reduzir custos de produção.
- b) Obter os valores dos parâmetros comprimento de onda ( $\lambda_{máx}$ ) e coeficiente de extinção específico (E) do óleo de mamona para permitir o cálculo do rendimento da astaxantina;
- c) Colaborar com a agroindústria de pescados e pequenos beneficiadores de camarão (marisqueiras) da comunidade pesqueira na região de Pirambu-SE, ao rever seus processos produtivos e por meio da proposta de aproveitar seus resíduos diminuir os custos gerados com seu descarte propondo uma alternativa de produção sustentável contribuindo para o aumento da renda e inserção social das comunidades locais.

Esta proposta de melhoria no aproveitamento dos resíduos gerados na cadeia produtiva do camarão poderá contribuir para a criação de projetos de licenciamento ambiental, diminuindo o índices de empreendimentos que funcionam de forma irregular, além de proporcionar um aumento de renda extra àqueles que vivem as margens dos rios e tem a pesca e/ou beneficiamentodo camarão como fonte de subsistência.

A tese encontra-se organizada em sete partes, a primeira contida no presente capítulo apresenta uma introdução geral sobre a atividade pesqueira do camarão, sua importância e impactos ambientais, bem como a delimitação do problema de tese, hipótese e objetivos. A segunda parte contém a fundamentação teórica realizada por meio da revisão de literatura dos principais estudos relacionadas com o objeto de pesquisa. A terceira parte aponta a metodologia geral utilizada, com destaques para os métodos e instrumentos utilizados para o alcance de cada objetivo específico, incluindo descrição da área de estudo e os procedimentos realizados experimentalmente em laboratório e no tratamento dos dados. As partes quatro, cinco e seis são apresentadas em forma de artigos científicos, sendo que o primeiro trata de uma revisão bibliográfica sobre os principais métodos de extração da astaxantina com baixo impacto ambiental a partir de resíduos de camarão e suas aplicações em âmbito técnico; o segundo artigo apresenta os dados da obtenção do extrato oleoso de astaxantina a partir de resíduos do camarão sete-barbas apresentando o estudo das suas condições ótimas de extração visando também a aplicação deste método na comunidade pesqueira da região de Pirambu; o terceiro artigo difunde o óleo de mamona como solvente na extração da astaxantina de resíduos de camarão

determinando os parâmetros essenciais ao processo. Por fim, na última parte são expostas as considerações finais bem como propostas para estudos futuros.

#### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

# 2.1. Sociedade, natureza, e desenvolvimento sustentável relacionado a pesca e beneficiamento do camarão

A compreensão tradicional das relações entre a sociedade e natureza desenvolvidas até o século XIX, eram vinculadas ao processo de produção capitalista que considerava o homem e a natureza como pólos excludentes, tendo como foco a concepção de uma natureza objeto, fonte ilimitada de recursos a disposição do homem (BERNARDES e FERREIRA, 2008). Esta ideia de que os recursos naturais são inesgotáveis ainda predomina na sociedade, sendo a natureza um objeto de exploração, o que justifica o desrespeito com que vem sendo tratada há séculos.

Bezerra e Bursztyn (2000) salientam que no modelo de desenvolvimento, originado a partir da revolução industrial predominou o paradigma cartesiano, segundo o qual o homem parecia não fazer parte da natureza, sendo considerado 'recurso' humano, e o restante da natureza sendo considerado 'recurso' natural. Diante dos problemas ambientais, a lógica do desenvolvimento econômico, foi fundada numa falsa ideia de progresso da sociedade moderna, na qual a natureza foi banida da esfera da produção, e foi questionada, face aos problemas ambientais. Para Lerípio et al. (2004):

"A natureza no paradigma cartesiano passou a ser considerado um objeto de utilização, que deve ser apropriado, transformado, comercializado, consumido, e em seguida descartado, ou seja, quanto mais próximo a este modelo, maior será o grau de desenvolvimento de uma nação (LERÍPIO et al., 2004)."

Surge então, no final do século XIX a chamada revolução ambiental, um dos mais importantes movimentos sociais que promoveu significantes transformações no comportamento da sociedade e na organização política e econômica e pela primeira vez a humanidade percebeu que os recursos naturais são finitos. Emergiu a partir daí a necessidade de se constituir uma nova

racionalidade ambiental, baseada no pressuposto de que a superação dessa crise exige a reinserção da natureza nas teorias econômicas, de modo que práticas do desenvolvimento, como a produção, internalizem condições ecológicas, de modo a gerar um desenvolvimento sustentável. Esta nova racionalidade, exige a reconstituição do conhecimento, sugerindo um enfoque integrador, sistêmico e interdisciplinar. Neste sentido Leff (2009) afirma:

"A racionalidade ambiental não é uma expressão de lógica, mas o efeito de um conjunto de interesses e práticas sociais que articulam ordens materiais diversas que dão sentido e organizam processos sociais através de certas regras, meios e fins socialmente construídos. Estes processos especificam o campo das contradições e relações entre a lógica do capital e as leis biológicas; entre a dinâmica dos processos ecológicos e as transformações dos sistemas socioambientais. O conceito de racionalidade ambiental constitui, assim, uma categoria crítica para a construção de uma racionalidade produtiva alternativa de onde emerge um novo paradigma de produção, fundado na articulação de níveis de produtividade ecológica, cultural e tecnológica, dentro de um processo prospectivo e dinâmico que orienta as práticas científicas, tecnológicas e culturais (LEFF, 2009)."

Graças a influência de movimentos ambientais como as Organizações Não Governamentais (ONGs) a partir dos anos 70 e de discussões promovidas pela Organização das Nações Unidas (ONU) a expressão desenvolvimento sustentável ganhou força nos discursos políticos pelo mundo além de interpretações variadas e apresenta-se como alternativa para o atual modelo econômico de forma a incorporar procedimentos justos no reencontro homem e natureza, uma forma de trazer soluções para os problemas globais que não se atenham somente a degradação ambiental, mas também às dimensões sociais, políticas, econômicas e culturais, vertentes que se completam formando o chamado tripé básico ou triângulo da sustentabilidade. Uma definição desse desenvolvimento é proposto por De Araújo et al. (2015):

"O conceito de desenvolvimento sustentável pode ser explicado quando o termo desenvolvimento implica na melhoria na qualidade de vida das pessoas e sustentável define-se como a capacidade de suporte dos ecossistemas naturais, os quais também precisam de qualidade para garantir seu funcionamento o que implica numa harmonização das relações homem-natureza em atendimento aos critérios da sustentabilidade em todas as suas dimensões (De ARAÚJO et al., 2015). "

Sachs (2008) defende sustentabilidade não apenas com à visão tradicional que leva em conta os fluxos de recursos naturais e capitais, mas considerando outras dimensões como as

sociais, a fim de melhorar as condições de vida das populações, as ecológicas com o envolvimento de medidas para reduzir o consumo de recursos e produção de resíduos, dimensões econômicas por uma gestão eficiente dos recursos e por fluxos regulares de investimentos públicos e privados, além das culturais, buscando concepções de desenvolvimento que respeitem as peculiaridades de cada local.

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) define desenvolvimento sustentável em relação a pesca, agricultura e pecuária como o gerenciamento e conservação da base de recursos naturais e a orientação das mudanças tecnológicas e institucionais de tal maneira a assegurar o atendimento e contínua satisfação das necessidades humanas para as presentes e futuras gerações. Tal desenvolvimento conserva terra, água, recursos genéticos animais e vegetais é ambientalmente não degradante, tecnologicamente apropriado, economicamente viável e socialmente aceitável (FAO, 1997).

Uma reunião realizada pela FAO nos anos 90 foi considerada como marco jurídico, institucional e consultivo para definir rumos para o desenvolvimento sustentável no cultivo de camarões na qual estabeleceram algumas recomendações, dentre elas, facilitar e promover o desenvolvimento da aquicultura costeira sustentável; promover a proteção dos recursos costeiros e promover a aquicultura costeira para contribuir com a segurança alimentar em nível nacional e internacional (FAO, 1998).

Entretanto, a questão ambiental da pesca e beneficiamento do camarão marinho é considerada complexa em função da entropia dos seus processos produtivos, sendo que uma das maiores preocupações está baseada na problemática dos resíduos gerados e a maneira como melhor administrá-los o que demanda uma visão sistêmica, não podendo ser entendida isoladamente, estando interligada e interdependente. Amador (2013) considera:

"visão sistêmica é um novo paradigma científico que tem emergido no contexto de várias ciências, na tentativa de se apresentar como uma alternativa ao modo reducionista, disjuntivo, separador das partes. Mesmo que para a realização do trabalho seja necessário usar-se o recurso da análise, ou seja, separar para compreender, a diferença está em que, ao juntar-se as partes elas formem um todo e esse todo permita entender-se as partes, de modo que seja possível perceber-se as ligações, as interdependências e não somente as relações causais (AMADOR, 2013)."

O beneficiamento do camarão é considerado um dos maiores gargalos na busca pela sustentabilidade da cadeia produtiva do pescado, pois geralmente a manufatura é baseada apenas no processamento do produto *in natura* sem a preocupação com o desenvolvimento de técnicas que envolvam o aproveitamento de seus co-produtos que são gerados em alta quantidade e despejados sem nenhuma forma de tratamento em locais indevidos (SUCASAS, 2011). Levandose em consideração que os resíduos de camarão são de baixo custo e ricos em nutrientes, pesquisas surgem na perspectiva de aproveitar este material no sentido de reduzir o impacto ambiental, aumentar a rentabilidade na indústria produtiva do pescado bem como promover um ciclo de produção mais sustentável em comunidades pesqueiras que dependem desta prática como meio de subsistência.

A silagem química é um exemplo de tecnologia simples, de baixo custo e com redução na emissão de efluentes e odores que possibilita a conservação dos resíduos sem a necessidade de refrigeração surgindo como alternativa a farinha usada para alimentação animal que pode ser considerada em local onde não exista fábrica ou que não seja viável sua produção (VIDOTTI; GONÇALVES, 2010; ESPÍNDOLA FILHO et al., 2001). Outra técnica sustentável de utilização de resíduos de camarão que pode ser realizada por membros da própria comunidade pesqueira é o processo de compostagem aeróbica para que os rejeitos sejam transformados em adubo orgânico utilizados para melhoria da qualidade do solo e manutenção da fertilidade em culturas agrícolas (NUNES, 2009). A fabricação da farinha do camarão tanto para uso em ração animal como também para consumo humano também pode ser considerada uma oportunidade de agregar valor ao seus subprodutos de forma a reduzir seu desperdício e possíveis impactos de uma forma sustentável e que pode ser adotada em agroindústrias processadoras bem como em projetos industriais a ser implantado na região em forma de cooperativas que beneficiem marisqueiras que dependem do seu processamento (DAMASCENO, 2007; VIEIRA et al., 2011).

#### 2.2. Panorama da pesca do camarão no Brasil e no estado de Sergipe

A pesca esteve presente na história do Brasil desde os tempos da colônia e está entre as atividades econômicas mais antigas e tradicionais do país e conforme o Artigo 36 da Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 (BRASIL, 1998), considera-se pesca como: "todo o ato de retirar,

extrair, coletar, apanhar, apreender ou capturar espécimes dos grupos de peixes, crustáceos, moluscos e vegetais hidróbios, suscetíveis ou não de aproveitamento econômico, ressalvadas as espécies ameaçadas de extinção, constante nas listas oficiais da fauna e da flora."

Nesse contexto parte-se para uma análise interna da produção nacional, a partir da atividade pesqueira marítima e continental, onde compreende como pesca extrativa "a retirada de organismos aquáticos da natureza sem seu prévio cultivo; este tipo de atividade pode ocorrer em escala industrial ou artesanal, tanto no mar como no continente" (SEBRAE, 2008). Dessa forma, define-se pesca extrativa marítima e continental como sendo:

" a pesca marítima é aquela que se faz no mar territorial, na plataforma continental, na zona econômica exclusiva e nas áreas de alto - mar adjacentes a esta última, e também aquela praticada em baías, enseadas, angras, braços de mar ou áreas de manguezais, consideradas as águas, neste caso, como interiores, classificação que não deve ser confundida com a das águas doces (rios, ribeirões, lagos, lagoas, açudes etc.), que se denominam continentais (CNISO, 1998)."

A pesca marítima é extremamente importante, não só pelo aspecto econômico, mas, também, por sua função social, pois essa atividade está tradicionalmente ligada à comunidades costeiras, as quais devida a sua baixa especialização e elevados níveis de pobreza fazem dela a principal fonte de renda, portanto uma ocupação importante no contexto socioeconômico (RODRIGUES e GIUDICE, 2011). Essas pescarias são consideradas do tipo artesanais, muito comuns no Brasil, definidas como aquelas tradicionais que envolvem trabalho familiar, como forma de subsistência ou comercialmente orientadas, utilizando relativamente pouco capital e energia, e que empregam, ou não, embarcações relativamente pequenas para viagens curtas e próximas à costa (FAO, 2005). A pesca artesanal por sua vez:

"Pesca Artesanal Comercial ou de Pequena Escala, combina a obtenção de alimento para consumo próprio com a finalidade comercial. Utilizam barcos de médio porte, adquiridos em pequenos estaleiros ou construídos pelos próprios pescadores. Podem ter propulsão mecanizada ou não. Os petrechos e insumos utilizados não possuem qualquer sofisticação. Utilizam normalmente equipamentos básicos de navegação, em embarcações geralmente de madeira, com estrutura capaz de produzir volumes pequenos ou médios de pescado. Forma a maior porção da frota brasileira e acredita-se responder por aproximadamente 60% do volume das capturas nacionais (LOPES, 2004)."

A pesca realizada em pequena escala artesanal e de subsistência responde por mais de 50% do total mundial de capturas e emprega cerca de 98% dos 51 milhões de trabalhadores envolvidos com a coleta e processamento dos recursos pesqueiros marinhos (REBOUÇAS et al., 2006). No Brasil cerca de 45% do total de pescado produzido corresponde a pesca artesanal (MPA, 2011), demonstrando a significativa potencialidade econômica do pescado marítimo artesanal no país.

O Brasil produz mais de um milhão de toneladas de pescado por ano, gerando cerca de 3,5 milhões de empregos diretos e indiretos (FAO, 2012) e segundo o último censo da pesca realizado pelo extinto Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA, 2011), a pesca extrativa marinha é principal fonte de produção de pescado nacional, sendo responsável por 553.670,0t (38,7% do total de pescado). Em relação a produção da pesca marinha por espécie, o grupo dos peixes representou 87% da produção total (482.335,7t), seguido pelos crustáceos com 10% (57.344,8t), sendo o camarão sete-barbas e o camarão rosa as espécies mais capturadas no país, com 15.417,8t e 10.331,2t, respectivamente, representando, juntas, 45% do total da produção de crustáceos marinhos.

A região Nordeste do país é responsável pela maior parcela da produção nacional, com 454.216,9t respondendo por 31,7% da produção nacional e deste total, aproximadamente 41% das capturas são oriundas da pesca extrativa marinha (MPA, 2011). A mesma fonte informa que em 2009, o Brasil contava com 833.205 mil pescadores registrados, sendo 63,2% do sexo masculino e 36,8% do sexo feminino, tendo grande parte destes atuando na pesca extrativa marinha.

O destaque na produção pesqueira, principalmente de crustáceos como camarão na região Nordeste é devido a fatores de aspectos biológicos e geográficos específicos como profundeza da costa, regime dos rios, proximidade da costa ao continente e presença de lamas em sua plataforma continental conforme estudos de dados bibliográficos realizados por Dias Neto (2011) em parceria com o IBAMA. Consulim (2007) aponta que nessa região, ao longo de toda sua costa, desenvolvem-se pescarias de camarões em águas rasas costeiras, em profundidades de até 20 metros, contando com a característica de que a maioria dos rios é costeiro, portanto, de pequena extensão e vazão, fazendo com que os pesqueiros ocupados pelos camarões da família peneídeos ocorram muito próximo do continente.

Nas informações apresentadas por Dias Neto (2011), afirma-se que a formação de uma área de pesca do camarão no nordeste brasileiro ocorre em consequência dos rios que deságuam no mar, contribuindo, dessa forma, com a oferta de nutrientes e de sedimentos adequados à produção de alimentos necessários aos estoques de camarão, e, além disso, as lamas existentes na plataforma continental nordestina são propícias aos arrastos de camarões e existem fundos arrastáveis na plataforma com grandes extensões constituídas predominantemente, de lama, oriundas de rios com maior potencial fluviométrico como, por exemplo, Parnaíba (Piauí), São Francisco (Alagoas/Sergipe), Japaratuba (Sergipe), Piauí, Sergipe, Real (Sergipe), e Cachoeira, Jequitinhonha, Contas, Itanhém, Caravelas (Bahia).

O litoral do estado de Sergipe possui ao longo dos seus 163km de costa cinco grandes estuários caracterizando dessa forma uma biodiversidade aquática relevante (IBAMA, 2006). A atividade pesqueira em Sergipe é exercida em duas categorias distintas: pesca marítima e continental/estuarina, a primeira realizada em alto mar e o principal produto capturado é o camarão (CEPENE, 2007). A pesca estuarina é realizada por uma frota composta de canoas a remo e/ou vela, e uma pequena parcela motorizada, que operam exclusivamente nos estuários, rios (continental), lagos, açudes e mangues permitindo, devido a variedade de ambientes, uma maior diversificação dos pescados, apresentando também uma função social relevante ao Estado, pois constitui fonte de existência de famílias envolvidas nesta modalidade (RAMOS, 1999).

Entretanto, a maioria dos pescadores de Sergipe estão ligados à pesca artesanal, os quais estão inseridos nas canoas e pesca desembarcada (IBAMA, 2005). De acordo com o último boletim da estatística da pesca e aquicultura existente no Brasil (MPA, 2011) representado na Tabela 1,a pesca extrativa marinha no estado de Sergipe teve uma produção total de 6.127t destacando-se a prioridade da pesca artesanal, sendo a produção de crustáceos aproximadamente 41% e a pesca do camarão sete-barbas responsável por 62,6% deste total.

Tabela 1 - Produção de crustáceos (t) da pesca extrativa marinha em 2009, 2010 e 2011.

	2009	2010	2011
Produção total	60.475,4	57.141,7	57.344,8
Aratu	98,6	93,4	94,1
Camarão	4.949,9	4.680,5	4720,3
Camarão barba-ruça	3.335,4	3.149,5	3.180,5
Camarão branco	4.316,3	4.077,1	4.115,7
Camarão rosa	10.841	10.237,3	10.331,2
Camarão santana	1.011,2	954,2	963,5
Camarão sete-barbas	16.168,4	15,275,8	15,417,8
Caranguejo-uçá	9.027,4	8.534,7	8.607,5
Guaiamum	94	88,7	89,6
Lagosta	7.267,6	6.865,6	6.929,2
Lagostim	170,4	161,1	162,5
Siri	2.405,5	2.274,4	2.292,9
Outros	789,8	749,4	440,2

Fonte: Adaptado de MPA (2011).

A cidade de Pirambu se destaca na produção pesqueira, principalmente no setor camaroeiro no estado e se originou de uma colônia de pescadores, tendo portanto a pesca relacionada com a sua origem, pois já no início do seu povoamento em 1590 era essa a principal atividade de sua população que pescava às margens dos rios, lagoas e a beira do mar (TAVARES, 2011). Sobretudo, segundo Silva (1995) os pescadores, marisqueiras e todos os envolvidos nesta cadeia tem enfrentado diversos problemas ambientais, alguns deles ilustrados na Figura 1 como o assoreamento do rio, a falta do camarão e a falta de apoio e inexistência de políticas consistentes e não compensatórias e paliativas o que tem levado o setor à decadência.

**Figura 1** - A) Visão geral das margens do Rio Japaratuba; B) Assoreamento das margens do rio; C) Escoamento de efluentes e resíduos às margens do rio.







Fonte: Fotos elaboradas pela autora (2016)

Outro fator relevante que tem sido destacado em relação ao aspecto social e econômico da pesca nessa região são os problemas decorrentes da expansão da pesca industrial que passou a ter importância não só como meio de obter alimentos, mas também como um sistema organizado capaz de abastecer centros urbanos de maior expansão populacional, comprometendo em contrapartida, a reprodução das espécies de peixes e crustáceos e dificultando a sobrevivência de comunidades pesqueiras artesanais, conforme relatos expostos no trabalho de Silva (1995) que estudou os efeitos do desenvolvimento da pesca industrial no município de Pirambu.

#### 2.3. Geração de resíduos do processamento do camarão e impacto ambiental

O camarão marinho ocupa lugar de destaque no contexto da economia pesqueira mundial, quer pelo grande volume de captura e ampla distribuição geográfica, ou pelo seu alto valor nutritivo (ABCC, 2000). Este, quando não é comercializado *in natura* sofre o processo de beneficiamento ou industrialização em que durante o seu processamento geralmente são removidas a cabeça, as cascas e as extremidades da cauda, subprodutos que correspondem a aproximadamente 50% do peso total do camarão (OGAWA et al., 2007).

No Brasil, apesar da existência de uma legislação específica referente aos resíduos criada pela Superintendência de Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE), representada pela portaria nº 203 de 03 de abril de 1970 (BRASIL, 1970), a qual proíbe o lançamento em águas interiores e no mar territorial brasileiro, os resíduos de pescado resultantes de sua escamação, evisceração e decapitação, a sobra do processamento de crustáceos provenientes tanto de empresas beneficiadoras como do processo de mariscagem é muitas vezes despejada às margens dos rios e praias ou através de canais de descarga localizados próximos às águas costeiras em que geralmente a poluição excede a capacidade de assimilação das águas costeiras, gerando um sistema eutrófico (ISLAMA et al., 2004). Este material possui uma carga composta por uma mistura complexa de substâncias bioativas incluindo músculos de camarão, proteínas solúveis, gorduras e óleos, matéria orgânica parcialmente decomposta, diferentes substâncias químicas e nutrientes inorgânicos, particularmente nitrogênio e fósforo.

O resíduo do camarão é basicamente constituído de proteína (25-50%), quitina (25-35%), minerais (15-35%), e pigmentos como os carotenóides, essencialmente astaxantina (SHAHIDI et al., 1999, IBRAHIM et al., 1999, NARGIS et al, 2006), cujas porcentagens variam de acordo com a espécie, localização da pesca, partes constituintes e variação sazonal. Segundo Holanda (2004), tais diferenças devem-se também a fatores biológicos e/ou ambientais, como a alimentação, maturidade sexual, temperatura da água e estação do ano. Diante do exposto, desperta-se por meio de pesquisas científicas grande interesse em desenvolver alternativas de uso destes resíduos com vistas a gerar produtos de alto valor agregado (ASSUNÇÃO e PENA, 2007).

#### 2.4. Aproveitamento do resíduo do beneficiamento de camarão

O camarão marinho produzido no Brasil é geralmente comercializado na sua forma *in natura* ou semi-processado, podendo ser inteiro congelado ou salgado, descabeçado e/ou descascado, gerando portanto, nas unidades de processamento, uma grande quantidade de subprodutos ou resíduos, os quais geralmente não apresentam nenhum valor comercial tornandose fonte de poluição ambiental, além de gerar custos adicionais durante seu descarte, reduzindo a margem de lucro do sistema de produção (ROCHA et al., 1998; FREITAS et al., 2002; SEIBEL e SOUZA, 2003; OGAWA et al., 2007).

Em virtude das necessidades de adequação das indústrias às leis ambientais, o tratamento dos resíduos sólidos provenientes da indústria de processamento de camarão acarreta custos extras na produção e por este motivo muitos produtores infringem as leis e preferem jogar tais resíduos às margens de rios e praias, acarretando um grande problema de poluição ambiental nestes locais (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005; CASTRO e PAGANI, 2004; GUILHERME et al., 2007). Deste modo, a transformação destes resíduos em co-produtos com valor agregado é importante, para que seja possível minimizar os problemas na produção e proporcionar maior eficiência ao processamento (BEERLI et al., 2004).

Alguns estudos comprovam que os resíduos sólidos provenientes do beneficiamento do camarão são subprodutos economicamente aproveitáveis, pois possuem em sua constituição proteínas de alta qualidade, quitina, cálcio, minerais, carotenóides como a astaxantina e lipídeos com alto teor em ácidos graxos ômega-3, pelo qual existe grande interesse no desenvolvimento de alternativas de uso com o fim de gerar produtos de valor agregado (RODDE et al., 2008).

Pesquisas já realizados sobre o aproveitamento destes resíduos incluem a extração enzimática de caroteno proteínas (BABU et al., 2008; HOLANDA, 2004), o estudo do valor nutricional e uso na elaboração de ração para peixes, crustáceos e frango de corte (NARGIS et al., 2006; FREITAS et al., 2002; De LIMA et al., 2007), obtenção de produtos flavorizantes e saborizantes (UENOJO et al., 2007; MATOS et al., 2003), extração de quitina e quitosana (De SOUZA et al., 2015; RODDE et al., 2008), extração de ácidos graxos e carotenóides (SANCHEZ-CAMARGO et al., 2012) e obtenção de cálcio de cabeças de camarão (CAHÚ et al., 2012).

Babu et al. (2008) agregaram valor aos resíduos de camarão por meio da extração enzimática de caroteno proteínas, compostos bastante utilizados como suplemento alimentar em rações para peixes e como corante e aromatizante em produtos alimentícios, alcançando resultados de rendimento em torno de 4,2% deste produto. Holanda (2004) investigou as condições de hidrólise enzimática para recuperação da fração protéica da quitina e o carotenóide astaxantina, a partir de resíduo industrial de camarão sete-barbas utilizando diferentes enzimas e graus de hidrólise verificando que o processo enzimático com a enzima alcalase foi mais eficiente do que o com a pancreatina, favorecendo a recuperação de proteína e de astaxantina.

Vieira et al. (2011) relatam pesquisas realizadas pela Embrapa avaliando as diferentes técnicas para obtenção da farinha de resíduos de camarão em laboratório, demonstrando que esta possui excelente valor nutricional (51,57% de proteína bruta e 9,62% de lipídios) e apontando seu potencial como fonte de nutrientes em dietas animais, como peixes e camarões.

Costa et al. (2007) desenvolveram um isolado protéico a partir de resíduos da industrialização do camarão rosa estudando seu valor nutricional com o intuito de implementação deste em dietas humanas. O isolado protéico apresentou 89,0% de proteína com rendimento de 69% ao final do processo e coeficiente de digestibilidade "*in vivo*" de 82,5%. Os aminoácidos essenciais presentes em maior concentração foram leucina (5,9%) e lisina (5,0%), indicando potencial muito bom para utilização em formulações protéicas de alimentos. Ferrarezzo et al. (2004) também pensando em incrementar a dieta humana desenvolveram "*snack*" a partir de farinha de cabeça de camarão (*Penaeus vannamei*) que continha: 2,66% de lipídios, 14,20% de proteínas, 3,88% de carboidratos, 199,46 mg.100g<sup>-1</sup> de sódio, 208,42 mg.100g<sup>-1</sup> de potássio e 1385 mg.100g<sup>-1</sup> de cálcio.

Nas últimas décadas, mais de 6000 componentes aromáticos voláteis compostos por aldeídos, cetonas, álcoois, componentes contendo N e S, furanos, dentre outros têm sido isolados de crustáceos com o intuito de serem empregados como aromatizantes de alimentos, uma tendência que está relacionada à preferência dos consumidores por produtos naturais, em contrapartida aos compostos sintéticos que podem exibir algum grau de toxidade ou causar algum dano á saúde (SIMPSON et al., 1998).

Basílio et al. (2003) realizaram um estudo visando à obtenção de saborizante em pó apartir de resíduos do camarão (*Litopenaeus vannamei*) e para a elaboração do mesmo o resíduo

foi coccionado com e sem pressão, e em seguida parte dele foi seco no sol e a outra parte em estufa. Após a obtenção do saborizante em pó, o autor realizou análises da composição química e verificou que o teor de proteína total foi superior no tratamento de cocção sob pressão em relação à cocção sem pressão.

A quitina e quitosana (constituintes da casca do camarão) são capazes de melhorar a consistência de outros produtos como embalagens, cápsulas farmacêuticas, papel e outros. Devido à sua versatilidade, a quitina pode ser utilizada também como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos e principalmente para produção de quitosana. A obtenção de quitosana por meio da utilização de resíduos de camarão é reportada na literatura por diversos estudiosos, entre eles destaca-se o trabalho de MOURA et al., (2006) que estudou a obtenção de quitina e produção de quitosana a partir de resíduos de camarão e siri provenientes de indústrias pesqueiras locais, visando um melhor aproveitamento dessas matérias-primas, obtendo um resultado satisfatório com um rendimento de 4,8% de quitina e 2,4% de quitosana.

Cahú et al. (2012) avaliou a extração de lipídeos a partir de resíduos de camarão-rosa (*Farfantepenaeus paulensis*) usando dióxido de carbono supercrítico como solvente e álcool etílico como co-solvente mostrando que os lipídeos extraídos deste material continha um alto teor de ácidos graxos insaturados, principalmente ômega-3, conhecido pelo seu potencial nutracêutico destacando-se como um aliado na diminuição do colesterol no sangue e na prevenção de doenças cardíacas (SIMOPOULOS, 2001).

O resíduo de camarão é uma das importantes fontes de carotenóides naturais, principalmente astaxantina podendo ser uma boa alternativa para os carotenóides sintéticos, pois além de sua disponibilidade eles possuem uma maior absorção (SACHINDRA e MAENDRAKAR, 2004). Vários trabalhos tem sido realizados sobre a ocorrência e significância de carotenóides em camarões e lagostas (SACHINDRA e MAENDRAKAR, 2005) e a necessidade de obtenção de astaxantina a partir de fontes naturais com elevada produtividade, sustentabilidade e baixo custo, aliado ao uso de processos eficientes de extração e quantificação (PASSOS et al., 2007).

Ogawa et al, (2007) com o objetivo de agregar valor para a cabeça do camarão Litopenaeus vannamei desenvolveram uma pesquisa para extrair, identificar, e quantificar os principais pigmentos presentes em resíduos de camarão. A extração foi feita a partir do uso de solventes como acetona, hexano e dimetilsufóxido, a identificação dos compostos obtidos feita por cromatografia e a quantificação com o auxílio de espectrofotometro UV e os autores, concluíram que a astaxantina é o carotenóide mais abundante no resíduo do camarão (45,5%), seguido do b-caroteno-5,6-epóxido (33,5%) e do astaceno (21,0%).

#### 2.5. Carotenóides

#### 2.5.1. Estrutura, propriedades e funções

Os carotenóides formam um importante grupo de pigmentos naturais na natureza conferindo as cores amarelo, laranja e vermelho e são muito utilizados na fabricação de alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e ração animal (UENOJO et al., 2007). Essas substâncias têm como função primária absorver luz durante a fotossíntese em plantas ou fotoproteção de microrganismos, sua estrutura química é composta por ligações duplas conjugadas, que são responsáveis por sua cor e por algumas funções biológicas (MOREIRA e SHAMI, 2004). Já foram identificados mais de 600 exemplares de carotenóides, classificados estruturalmente em sete tipos diferentes e distribuídos em várias formas isoméricas (RODRIGUES et al., 2014).

Estes compostos classificam-se como carotenos e xantofilas. Os carotenos são formados somente por átomos de carbono e hidrogênio e podem ser representados pelo β-caroteno e pelo licopeno. As xantofilas, por sua vez, são os derivados oxigenados dos carotenos e podem conter grupos funcionais hidroxila, carbonila, metoxila, carboxila e epoxi, podendo ser citados como exemplos a zeaxantina, a cantaxantina, a espiriloxantina, a torularodina e a violaxantina (RIVERA e CANELA-GARAYOA, 2012).

São apontados como benéficos a saúde humana, pois possuem importantes funções como precursor da vitamina A, aumento da atividade do sistema imunológico e redução do risco de doenças degenerativas, como câncer e doenças cardiovasculares (STRATI e OREOPOULOU, 2011). Exemplos que apontam estes benefícios encontram-se em pesquisas feitas com o licopeno, um caroteno presente em alimentos como o tomate, que previne a oxidação do LDL e reduz o

risco do desenvolvimento de arteriosclerose e doenças coronárias (RAO e AGARWAL, 2000; KRIS-ETHERTON et al., 2002), além disso, outros estudos sugerem que este carotenóide pode reduzir o câncer de próstata, pulmão, pele e bexiga (MICHAUD et al., 2000; BOILEAU et al., 2000).

Dos mais de 600 carotenóides conhecidos, aproximadamente 50 são precursores da vitamina A, entre eles, o β-caroteno é o mais abundante em alimentos e o que apresenta maior atividade desta vitamina. Os alimentos de fonte vegetal são as maiores fontes indiretas de vitamina A, e além destes, alguns alimentos de origem animal também são considerados fontes diretas, como por exemplo, o fígado, a carne bovina, peixe, manteiga, leite e óleo de fígado de bacalhau (SACKHEIM e LEHMAN, 2001). Esta vitamina é considerada importante para o crescimento, desenvolvimento, manutenção dos tecidos epiteliais, reprodução, sistema imunológico e, em especial, para o funcionamento do ciclo visual na regeneração de fotorreceptores (BARBOSA, 2010 apud OLSON, 1999).

Industrialmente os carotenóides, tais como β-caroteno e astaxantina, são utilizados como corantes naturais para alimentos ou adicionados em ração para aquicultura (AKSU e EREN, 2007). A astaxantina é um pigmento encontrado em animais aquáticos, tais como lagosta, siri e camarão. Este pigmento protege contra radicais livres, peroxidação lipídica, danos oxidativos ao colesterol LDL, oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados essenciais e proteção contra os efeitos da luz UV, membranas celulares, células e tecidos (HU et al., 2006).

A produção comercial de carotenóides a partir de microrganismos concorre principalmente com a produção sintética por procedimentos químicos. Atualmente, os carotenóides utilizados industrialmente são obtidos por via química ou extração de plantas e/ou algas. Entretanto, devido à preocupação com o uso de aditivos químicos em alimentos, houve um crescente interesse nos carotenóides obtidos naturalmente por processos biotecnológicos. Além da conotação natural, os produtos obtidos por produção microbiana podem ser obtidos em curto prazo, em qualquer época do ano (VALDUGA et al., 2009).

Na indústria farmacêutica e cosmética os carotenóides são muito utilizados para colorir cápsulas de medicamentos e de notar coloração a alguns cosméticos, são também precursores de muitos compostos químicos importantes, responsáveis pelo aroma de alguns alimentos,

fragrâncias de algumas flores, coloração específica e foto proteção da pele (HORST e MORENO, 2009).

O carotenóide astaxantina tem se destacado na fabricação de ração animal, pois há um crescente interesse no uso deste na avicultura e na piscicultura uma vez que este pigmento não é sintetizado por esses animais, devendo ser adicionado às rações de forma a se obter uma coloração atraente para os consumidores. Assim, a astaxantina de origem natural tem sido avaliada como uma fonte pigmentante em alguns estudos, administrada às dietas de diferentes espécies de camarões, a fim de que estes desenvolvam maior pigmentação de seus tecidos, agregando valor às biomassas de uso comercial (OGAWA et al., 2007).

Nas indústrias de alimentos, os carotenóides são utilizados principalmente como corantes, com os objetivos de repor a cor perdida durante o processamento e armazenamento, colorir os alimentos incolores e uniformizar a coloração de alguns produtos alimentícios. Neste sentido são amplamente utilizados para conferir ou intensificar a cor em sucos de frutas, pastas alimentícias, bebidas, doces, margarinas, queijos, salsichas e outros (AKSU e EREN, 2007).

#### 2.5.2. Astaxantina

A astaxantina (Figura 2) é um carotenóide que pertence a família das xantofilas, sendo o principal pigmento encontrado em animais aquáticos como crustáceos (camarão, caranguejo, lagosta), salmão, truta e ovos de peixe, embora também seja encontrada em microalgas, leveduras e nas plumas de algumas aves, como o flamingo (SACHINDRA e MAENDRAKAR, 2005). Ela foi isolada e identificada a partir de lagostas, em 1938, e desde então muitos estudos foram realizados para extrair esse pigmento a partir de várias fontes, utilizando principalmente solventes orgânicos (LIM et al., 2002).



Figura 2 - Representação da astaxantina em pó e em cápsula

Fonte: Algaehealth/AstaZine®

Como os carotenóides não são sintetizados pelos animais é crescente o seu uso como alimento funcional e suplemento farmacêutico. Sua adição é utilizada como suplemento alimentar nas dietas de peixes e crustáceos na indústria da aquicultura, fornecendo característica de pigmentação dos peixes e crustáceos como salmão e camarão, e na criação de aves domésticas visando aumentar a cor da gema do ovo, incrementando sua qualidade e aceitação no mercado consumidor (AKSU e EREN, 2007).

Nos Estados Unidos a Food and Drug Administration of the United States (FDA) permite o uso de 80mg-kg<sup>-1</sup> de astaxantina na ração para a obtenção de coloração vermelho-alaranjada em peixes cultivados (AKO et al., 2000). No Brasil, a aplicação de corantes diretamente na carne do pescado é proibida, inclusive pelo *Codex Alimentarius*, entretanto, conforme a Resolução nº 1, de 7 de março de 2008 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, o seu uso na ração para promoção de cor na musculatura é permitido. Como não dispomos de leis brasileiras sobre o assunto, nos baseamos em legislações internacionais em relação à segurança alimentar. Os limites que impomos a outros países quando da exportação de pescado colorido artificialmente por ração segue, principalmente, a União Européia. O Art. 1º da resolução tem a seguinte redação:

#### Adotar a expressão

"Peixe de cultivo: coloração resultante do corante utilizado na ração" em todos os rótulos aplicáveis aos produtos que contenham peixes provenientes da aquicultura cuja coloração da musculatura tenha sido obtida por meio da alimentação com rações adicionadas de corantes (BRASIL, 2008)."

A astaxantina recentemente tem adquirido grande importância na indústria de fármacos e cosméticos, pois estudos apontam que apresenta uma atividade antioxidante 10 vezes maior do que carotenóides como a zeaxantina, luteína, cantaxantina e  $\beta$ -caroteno, e 100 vezes maior que  $\alpha$ -tocoferol (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006). Ademais possui propriedades antiinflamatórias e apresenta efeitos contra o câncer e diabetes, proporciona benefícios ao sistema imunológico, a saúde visual e a doenças cardiovasculares (HUSSEIN et. al., 2006).

O composto também é comumente empregado na avicultura. Segundo TORRISEN e CHRISTIANSEN (1995), na indústria avícola o suprimento deste pigmento confere uma coloração mais acentuada às gemas dos ovos e tem sido descobertos vários aspectos benéficos em relação à criação e a saúde animal. De acordo com Lignell et al. (1998), quando presente na dieta de aves, houve aumento na produção de ovos, na resistência a infecção por *Salmonella* por parte dos frangos e na vida útil dos ovos.

O interesse pela produção e comercialização da astaxantina visando o consumo humano direto também tem aumentado, principalmente no uso como ingrediente em suplementos dietéticos, o que já foi aprovado pela FDA e em diversos países europeus (LORENZ e CYSEWSKI, 2004). Entre os benefícios dessa implementação destaca-se a ação preventiva de alguns carotenóides, dentre eles a astaxantina, em cânceres de esôfago, estômago, reto, próstata, ovário, endométrio, bexiga e pele.

Um estudo sobre efeitos da astaxantina em humanos realizado no Japão, visando sua utilização em uma bebida protetora das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) da oxidação, a astaxantina foi administrada por mais de duas semanas, diariamente, em três dosagens (3.6, 5 e 7.2 mg.dia<sup>-1</sup>) a dois grupos de cinco indivíduos e um de três, respectivamente, onde nenhum efeito colateral foi relatado, sendo observado um aumento no efeito antioxidante da astaxantina sobre LDL, na medida em que a dosagem aumentava (MIKI et al. 1998). Outros estudos realizados em ratos indicaram que os níveis de LDL, também conhecido como "bom colesterol", tiveram significativo aumento quando inserida astaxantina em sua dieta, o que não aconteceu quando β-caroteno lhes foi administrado (MAHER, 2000).

A produção industrial de carotenóides começou em 1954 e, atualmente, são vendidos por ano cerca de US\$300 milhões em carotenóides sintéticos, sendo os dois principais produtores industriais, Hoffmann-La Roche e BASF que produzem seis diferentes carotenóides, o β-

caroteno, a cantaxantina, a astaxantina, os apocarotenóides e a citranaxantina (BRITTON et al., 1995). O mercado mundial dos carotenóides foi estimado em US\$887 milhões em 2004, sendo a astaxantina responsável por 28% das vendas (LIMA, 2008). O preço da astaxantina extraída de alga *Haematococcus pluvaili*s no mercado atualmente é de aproximadamente R\$422 por 50mg (SIGMA-ALDRICH, 2018).

As rotas de produção mais comuns deste carotenóide são: síntese química, produção biotecnológica (leveduras e microalgas) e extração de crustáceos (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006; HUSSEIN et. al., 2006; LIMA, 2008). Atualmente, a demanda comercial astaxantina é satisfeita pela síntese química representada pela astaxantina sintética produzida através de complexas reações químicas (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006).

Uma parte dispendiosa, apesar de essencial, do processo industrial é a transformação do composto lipofílico, cristalino e puro em formulações que são apropriadas para a aplicação industrial. A dispersão microcristalina do carotenóide em uma gordura comestível é usada na produção de margarinas. Pós contendo carotenóides como uma microdispersão em um colóide protetor hidrofílico são usados para meios aquosos, tais como suco de frutas (BRITTON et al., 1995).

Embora mais de 95% do consumo de astaxantina na aquicultura é fornecido pela rota sintética, um crescimento na demanda de alimentos naturais e os altos custos dos pigmentos sintéticos tem estimulado a pesquisa de fontes naturais de astaxantina com potencial para sua industrialização (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006; LORENZ e CYSEWSKI, 2000).

O método mais comumente usado para extração do carotenóide astaxantina é através do processo químico utilizando solventes orgânicos e, geralmente, a extração deve ser realizada o mais rápido possível, evitando a exposição à luz, oxigênio e altas temperaturas, visando minimizar os processos de degradação, sendo por estes fatores, recomendado que o processo de extração se realize em ambiente protegidode luz (MERCADANTE et al., 1999; SU et al., 2002; SACHINDRA et al., 2006).

A extração da astaxantina pode também ser feita pelo processo enzimático que proporciona a obtenção de uma maior gama de produtos finais, tais como a caroteno proteína, a obtenção da astaxantina nos sólidos em suspensão e ainda pode-se obter a quitina e a quitosana (CAHÚ et al., 2012; SOWMYA et al., 2014). Outro método bastante eficiente e sustentável de

extração da astaxantina é por meio do uso de óleos vegetais (MEYER et al., 1985; SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005; HANDAYANI et al., 2008).

#### 3. METODOLOGIA GERAL

#### 3.1. Delimitação da área de pesquisa

A pesquisa foi realizada na bacia hidrográfica do rio Japaratuba, especificamente no município de Pirambu, Sergipe. O município está localizado no litoral sergipano, em sua porção centro-oeste, possui uma área territorial de 205.878km², sendo 71km² de área urbana e 147km² de área rural. A sede do município está localizada a 28km de distância da capital, Aracaju, via Rodovia SE-100 e 76km pela BR-101. Possui uma população de 8.369 habitantes conforme dados do último censo demográfico realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010).

O município configura-se também como um dos maiores centros pesqueiros de Sergipe, sendo o produto da pesca exportado e vendido em Aracaju, Recife, Salvador, Maceió, Fortaleza, Natal e nas várias feiras livres espalhadas nas diferentes cidades de Sergipe (MENDONÇA e BOMFIM, 2013).

Pirambu conta ainda com a reserva biológica de Santa Izabel que influencia todo o processo de desenvolvimento do município. Criada pelo Decreto nº 96.999, de novembro de 1988, objetiva proteger as espécies de tartarugas marinhas que procuram esses sítios em intervalos regulares, durante a estação reprodutiva (FONSECA et al., 2010). Situado dentro desta Reserva, Pirambu abriga a primeira base do Projeto TAMAR, instalada no Brasil em 1982. O Projeto Monitora 53km de praias e protege quase 2.400 desovas e 106 mil filhotes, a cada temporada.

A bacia hidrográfica do rio Japaratuba compõe-se de três rios principais: o rio Japaratuba, drenagem principal; o Siriri, afluente pela margem direita e o Japaratuba Mirim pela margem esquerda, que formam três sub-bacias. A do rio Japaratuba, cuja largura é de 12,57km com declividade de 0,26%, ou seja, 2,6m/km que se estende por uma área de 930km², compreendendo

54,85% de toda a bacia hidrográfica; apresentando um curso de 124km até o Oceano Atlântico e formando estuário entre os municípios de Pirambu e Barra dos Coqueiros (ARAÚJO, 2010).

A bacia do Rio Japaratuba ocupa área de 1.856,64km², correspondendo a 8,42% da superfície estadual. O rio Japaratuba que constitui a drenagem principal, nasce na serra da Boa Vista, numa altitude superior a 240m, no município de Gracho Cardoso e deságua no Oceano Atlântico, em forma de estuário, entre os municípios de Pirambu (margem esquerda) e Barra dos Coqueiros (margem direita) (SEMARH, 2010).

# 3.2. Procedimentos metodológicos

A tese foi dividida em três capítulos principais apresentados em forma de artigos científicos. A pesquisa baseou-se no paradigma positivista utilizando como técnica investigativa o estudo analítico em laboratório do tipo experimental e teve por finalidade desenvolver uma metodologia de otimização da extração de astaxantina a partir de resíduos do beneficiamento do camarão advindos da pesca extrativista. Os estudos analíticos para produção dos carotenóides foram desenvolvidos no Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe.

#### 3.2.1. Métodos em laboratório (extração de astaxantina de resíduos de camarão)

## 3.2.1.1. Preparação dos resíduos de camarão

As etapas do preparo das amostras de resíduos do camarão sete-barbas (*Xiphopenaus kroyeri*) compostos de cabeça, cauda e carapaça estão descritos em forma de fluxograma na Figura 3. O óleo de girassol (marca Liza) utilizado nos ensaios foi adquirido no comércio local e óleo de mamona adquirido na empresa QUIMISUL por compra via internet.

Figura 3 - Fluxograma/sequência do preparo das amostras de resíduos de camarão

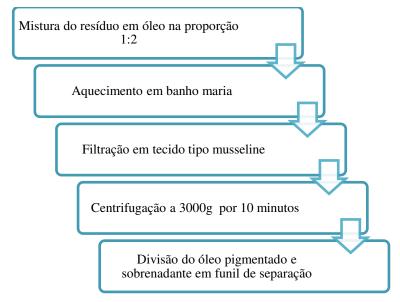


Fonte: Elaborado pela autora (2018).

## 3.2.1.2. Extração de astaxantina em diferentes óleos

Para extração do carotenóide astaxantina foram utilizados dois tipos diferentes de óleo vegetal (girassol e mamona) de acordo o método modificado de Chen e Meyers (1982) cuja as etapas estão descritas no fluxograma apresentado na Figura 4. O conteúdo de carotenóide em óleo pigmentado diluído (Figura 5) foi medido espectrofotometricamente em  $\lambda_{máx}$  para a astaxantina em cada óleo em particular. Um branco foi necessário, pois os óleos utilizados possuem em sua composição carotenóides que podem induzir a erros (HANDAYANI, 2008).

Figura 4 - Fluxograma das etapas de extração de astaxantina em óleo vegetal



Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Figura 5 - Extratos oleosos de astaxantina





Fonte: Fotos elaboradas pela autora (2017).

A concentração total de carotenóides é expressa em astaxantina, visto que de acordo com MEYERS (1985), a astaxantina representa aproximadamente 90% dos carotenóides presentes em crustáceos. A concentração de astaxantina obtida em (μg.g<sup>-1</sup> resíduo) foi calculada pela Equação1:

Astaxantina (
$$\mu g. g^{-1} de \ resíduo$$
) =  $\frac{AxVxDx10^6}{100xPxE}$  (1)

Em que, A = absorbância em  $\Lambda_{m\acute{a}x}$ , V = volume de óleo pigmentado recuperado, D = fator de diluição, P = peso do resíduo em gramas e E = coeficiente de extinção.

#### 3.2.2. Planejamento e análise estatística

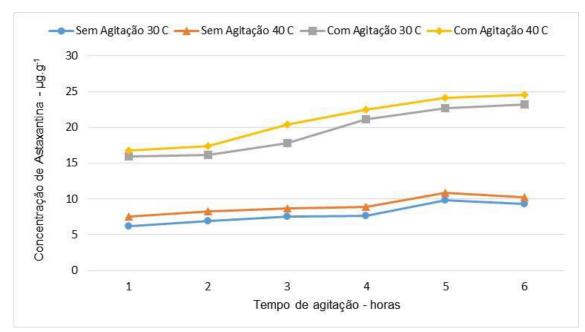
Para cada tipo de óleo utilizado foi realizado um planejamento experimental para definir as variáveis do processo de extração que poderiam influenciar na obtenção da astaxantina. Optouse pelo planejamento fatorial  $2^2$  com duas variáveis independentes tempo e temperatura de extração com três pontos centrais em que determinou-se a concentração de astaxantina extraída do resíduo do camarão seguido de uma avaliação com pontos rotacionais usando o delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$  definido pelo software STATISTICA (Statsoft. Inc, 1999).

# 3.2.3. Testes de extração da astaxantina com agitação

Um teste complementar foi realizado utilizando a mesma técnica de extração descrita no fluxograma da Figura 4 para os óleos de girassol e mamona com o acréscimo da agitação por meio de um agitador magnético (marca Phox modelo MS-H-S) para efeito comparativo. As condições de temperatura empregadas nestes testes foram selecionadas no sentido de diminuir o gasto energético no processo e aumentar a eficiência na obtenção do extrato, sendo realizada uma avaliação com o óleo de girassol em temperaturas de 30°C e 40°C e 50°C e 60°C para óleo de mamona com agitação a 750rpm e sem agitação em tempos que variaram de 1 a 6 horas.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES (TESTES COMPLEMENTARES DE EXTRAÇÃO DA ASTAXANTINA COM AGITAÇÃO)

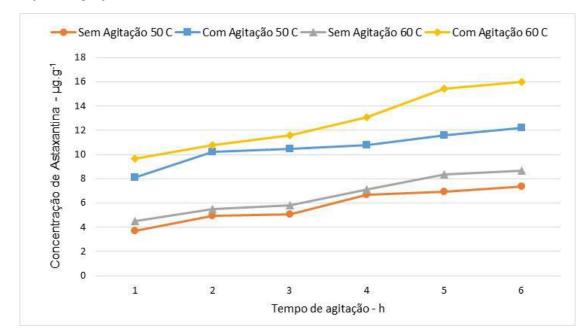
A Figura 6 expressa os resultados obtidos com os testes de extração de astaxantina em óleo de girassol com auxílio de agitação e indica que a partir do período de 3 horas na temperatura de 40 °C sob agitação o rendimento do extrato de astaxantina foi elevado, variando de 20,43µg.g<sup>-1</sup> a 24,51µg.g<sup>-1</sup> em 6 horas de extração. Essa condição de operação possibilita um extrato mais enriquecido com o carotenóide em condições de extração onde o princípio ativo da astaxantina é comprometido pela degradação da temperatura.



**Figura 6** - Gráfico da concentração de astaxantina em óleo de girassol em função do tempo e temperatura sob condições de agitação.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Nos ensaios utilizando óleo de mamona como extrator em que foram testadas as temperaturas 50°C e 60°C e agitação de 750rpm, com objetivo de reduzir os efeitos viscosos que dificultam a transferência do carotenóide da massa de resíduo para o óleo, os valores obtidos (Figura 7) indicam que, a agitação propiciou elevação na concentração de astaxantina no extrato em relação aos experimentos conduzidos sem essa condição alcançando valores cerca de 40% a 45% mais altos, com destaque para a temperatura de 60°C nos tempos de 5h e 6h de extração chegando a taxas de 15,43μg.g<sup>-1</sup> e 15,97μg.g<sup>-1</sup> de astaxantina, respectivamente, em relação a 8,34μg.g<sup>-1</sup> e 8,69μg.g<sup>-1</sup> obtidos no processo sem agitação nos mesmos períodos de tempo (5 e 6h).



**Figura 7** - Gráfico da concentração de astaxantina em óleo de mamona em função do tempo e temperatura sob condições de agitação.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

# 4. REFERÊNCIAS

AMADOR, M. B. M.Abordagem geográfica de antigas áreas algarobadas através do estudo sistêmico dos processos superficiais da paisagem e sua influência na biota local: Monteiro-PB. Ed. Universitária da UFPE, 149p., Recife, 2013.

AKO H.; TAMARU, C. S.; ASANO, L.; YUEN, B.; YAMAMOTO, M. Achieving natural colouration in fish under culture. **UJNR Technical Report**, n. 28, 2000.

AKSU, Z.; EREN, A.T. Production of carotenoids by isolated yeast of *Rhodotorula glutinis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, p. 107-113, 2007.

ARAÚJO, H.M. Avanços regionais e o desafio do ordenamento territorial no Brasil, p.163-198. In: ARAÚJO, H. M.; SANTOS, N. D. dos. (Orgs.). **Temas de geografia contemporânea: teoria, método e aplicações**. São Cristóvão: Editora UFS, Aracaju: Fundação Oviêdo Teixeira, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO (ABCC). **O agronegócio do camarão marinho cultivado**. Recife, 2002.

ASSUNÇÃO, A. B.; PENA, R. D. S. Comportamento higroscópico do resíduo seco de camarãorosa. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**,v. 27, n. 4, p. 786-793, 2007.

ALGAEHEALTH/ASTAZINE®. Disponível em:

<a href="https://docs.wixstatic.com/ugd/90db81\_6f969e567cbc4f4b9bcb32978a68897d.pdf">https://docs.wixstatic.com/ugd/90db81\_6f969e567cbc4f4b9bcb32978a68897d.pdf</a> Acesso em 28 de janeiro de 2018.

BABU, C. M.; CHAKRABARTI, R.; SAMBASIVARAO, K. R. S. Enzymatic isolation of carotenoid-protein complex from shrimp head waste and its use as a source of carotenoids. **LWT**, v. 41, p. 227-235, 2008.

BARBOSA, M. M. Obtenção de carotenóides e flavonóides a partir do bagaço do pendúnculo do caju por maceração enzimática. Fortaleza. Dissertação(mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 110p., 2010.

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

BEERLI, E. L.; BEERLI, K. M. C.; LOGATO, P. V. R. Silagem ácida de resíduos de truta (*Oncorhynchus mykiss*), com a utilização de ácido muriático. **Ciência Agrotécnica**, v.28, n.1, p.195-198, 2004.

BERNARDES, J. A; FERREIRA, F. P. de M. **Sociedade e Natureza. A questão ambiental: diferentes abordagens**. Da Cunha, S. B; Guerra, A. J. T (organizadores). 4ª ed., Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, 2008. 248p.

BEZERRA, M. C. de L.; BURSZTYN, M. (coordenadores). **Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento Sustentável**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis: Consórcio CDS/UnB/Abipti. 2000. 223p.

BOILEAU, T. W. M.; CLINTON, S. K.; ERDMAN Jr, J. W. Tissue lycopene concentrations and isomer patterns are affected by androgen status and dietary lycopene concentration in male F344 rats. **Journal Nutrition**, v. 3, n. 8, p.130-161, 2000.

BRASIL. Lei n.9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente e dá outras

providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília-DF, 12 de fevereiro de 1998. Disponível em:

<a href="http://www.planalto.gov.br/ccivil\_03/leis/L9605.htm">http://www.planalto.gov.br/ccivil\_03/leis/L9605.htm</a>. Acesso em: 06 de junho de 2016.

BRASIL. **Portaria n° 203 de 03 de abril de 1970**. Brasília, 1970. Disponível em:

<a href="http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1970/p\_sudepe\_203\_1970\_residuospescados.pdf">http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1970/p\_sudepe\_203\_1970\_residuospescados.pdf</a>>. Acesso em 08 de junho de 2016.

BRASIL. **Resolução nº 1 de 07 de março de 2008**. Brasília, 2008. Disponível em: <a href="http://www3.servicos.ms.gov.br/iagro\_ged/pdf/1218\_GED.pdf">http://www3.servicos.ms.gov.br/iagro\_ged/pdf/1218\_GED.pdf</a>. Acesso em 02 de agosto de 2016.

BRITTON, G. In: Carotenoids: Spectroscopy. BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. (Org.). ed. Basel: Birkhäuser, 1995, vol. 1B, p. 13-62.

CAHÚ, T. B.; SANTOS, S. D.; MENDES, A.; CÓRDULA, C. R.; CHAVANTE, S. F.; CARVALHO JR., L. B.; NADER, H. B.; BEZERRA, R. S. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 4, p. 570–577, 2012.

CAMARGO, A. P. S. Extração supercrítica de astaxantina e lipídeos ricos em ácidos graxos **ω-3 a partir de resíduos de camarão-rosa** (*Farfantepenaeus paulensis*). Campinas. Dissertação (mestrado).- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 184p., 2010.

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

CEPENE. **Boletim estatístico da pesca marítima e estaurina do Nordeste do Brasil** - 2005 - Tamandaré, PE, 2007.

CHEN, H. M.; MEYERS, S.P. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. **Journal of Food Science**, v.47, p.892–896, 1982.

CONSULIM, C. E. N. Estado da arte sobre a interação das tartarugas marinhas com a pesca de arrasto de camarão ao longo da costa brasileira e sobre o uso do "dispostivo de escape de tartarugas" – TED. Brasília: Ibama, 2007. 57 p. (Projeto Tamar).

COSTA, P. G.; FONTANA, A.; VEIGA, I.; PRENTICE, C. Caracterização funcional e nutricional de um isolado protéico obtido a partir de resíduos de camarão rosa (*Farfantepenaeus paulensis*). **Revista Alimentos e Nutrição**, Araraquara v.18, n.1, p.7-18, jan./mar. 2007

DAMASCENO K. S. F. S. C. Farinha dos resíduos do camarão *Litopenaeus vannamei*: caracterização e utilização na formulação de hambúrguer. Recife. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 150p, 2007.

De ARAÚJO, S. S., AGUIAR NETTO, A. O., GOMES, L. J. Racionalidade ambiental em face ao desenvolvimento sustentável. In: SOARES, M. J. N. (org.) **Pesquisas ambientais em foco**. Aracaju: Criação, 2015. 392p.

De LIMA, S. B. P.; RABELLO, C. B.; DUTRA JÚNIOR, W. M.; LUDKE, M. C. M. M.; COSTA, F. G. P. Valor nutricional da farinha da cabeça do camarão marinho *Litopenaeus Vannamei* para frangos de corte. **Revista Caatinga**, v.20, n.3, p. 38-41, 2007.

De SOUZA, F. M.; FERREIRA, R. M. S.; BARBOSA, R. C. Utilização da casca de camarão para produção de quitina. **Scire**, v. 07, n. 01, 2015.

DIAS NETO, J. (org.) **Proposta de plano Nacional de gestão para o uso sustentável de Camarões Marinhos do Brasil**. Série Plano de Gestão Recursos Pesqueiros n. 3, IBAMA, Brasília, 2011. 242p.

ESPÍNDOLA FILHO, A.; OETTERER, M.; TRANI, P. E.; ASSIS, A. Processamento agroindustrial de resíduos de peixes, camarões, mexilhões e ostras pelo sistema cooperativado. **Revista deEducação Continuada em Medicina Veterinária e Zootecnia do CRMV-SP**, v. 4, n. 1, p. 52-61, 2001.

FAO. **FAO Glossary: Food and Agriculture Organization**, 2005. Disponível em: <a href="http://www.fao.org/glossary/">http://www.fao.org/glossary/</a>. Acesso em: 06 de junho de 2016.

FAO NO BRASIL: **Memória de Cooperação Técnica**, 2012. Disponível em: https://www.fao.org.br/download/LivroFAOBrasilMemoriaCooperacaoTecnica.pdf. Acesso em 24 de maio de 2016.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Meeting Sumary: Consultation on Polices for Sustainable Shrimp Culture, Bangkok, 1997. FAO **Fishery Report**, n. 572, 1998.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Technical Guidelines for Responsible Fisheries, n.5: **Aquaculture Development**. FAO, Rome, 1997.

FERRAREZZO, E. M.; ROCHA, W. S.; BASTOS, L. C.; ROCHA, A. S.; SILVA, C.M.R.; NORI, M. A. Estudos preliminares para o desenvolvimento de "snack" a partir de farinha de cabeça de camarão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.Recife. Anais. Recife: SBCTA, p.19-24, 2004.

FONSECA, V. VILAR, J. W. C. e SANTOS, M. A. N. Reestruturação Territorial do Litoral de Sergipe. in VILAR, J. W. C e ARAUJO, H. M. **Território, Meio Ambiente e Turismo no Litoral Sergipano**. São Cristóvão: Editora UFS, 2010

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

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

HANDAYANI, A. D., SUTRISNO, N. I.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: Studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4414–4419, 2008.

HIGUERA-CIAPARA, I.; FÉLIX-VALENZUELA, L.; GOYCOOLEA, F. M. Astaxanthin: a review of its chemistry and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**; v.46, p.185–96, 2006.

HOLANDA, H. D. de. **Hidrólise enzimática dos Resíduos do Camarão Sete-barbas** (*Xiphopenaeus kroyeri*) **e Caracterização dos Subprodutos.** Campinas. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 162p, 2004.

HORST, M. A.; MORENO, F. S. Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes: Carotenóides. **Força-Tarefa Alimentos Fortificados e Suplementos**. Comitê de Nutrição ILSI Brasil, v. 6, 2009.

HU, Z. C.; ZHENG, Y.G.; WANG, Z.; SHEN, Y.C. pH control strategy in astaxanthin fermentation bioprocess by *Xanthophyllomyces dendrorhous*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 586-590,2006.

HUSSEIN, G.; GOTO, H.; ODA, S. Antihypertensive potential and mechanism of action of astaxanthin: III. Antioxidant and histopathological effects in spontaneously hypertensive rats. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 29, p. 684-688, 2006.

IBAMA. **Estatística da pesca, 2006.** Brasil: grandes regiões e unidades da Federação. Brasília: Coordenação-Geral de Autorização de Uso e Gestão da Fauna e Recursos Pesqueiros, 174 p., 2008.

IBAMA. **Estatística da pesca 2007**. Brasil: grandes regiões e unidades da federação. Brasília: IBAMA, 2007.

IBAMA. Relatório Técnico do Projeto de Cadastramento das Embarcações Pesqueiras no Litoral das Regiões Norte e Nordeste do Brasil. Brasília, 2005: Fundação PROZEE, SEAP/PR,IBAMA, 2005.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico**. Brasília, 2010.

IBRAHIM, H. M.; SALAMA, M. F.; EL-BANNA, H. A. Shrimp's waste: chemical composition, nutritional value and utilization. **Nahrung**, v.43, n.6, p. 418 - 423, 1999.

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

KRIS-ETHERTON, P. M.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E.; HILPERT, K. F. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **The American Journal of Medicine**, v. 113, n. 9, p. 71-88, 2002.

LEFF, E. **Saber ambiental: sustentabilidade, racionalidade, complexidade, poder**. 7ed. Petrópolis, RJ: Vozes, 2009, 494p.

LERÍPIO, A. de Á. Potencialidades e Limitações de Metodologias de Gestão Existentes. **Revista eletrônica da Fanorpi**. Disponível em: <a href="http://www.fanorpi.com.br/revista\_full.php?=8">http://www.fanorpi.com.br/revista\_full.php?=8</a> Acesso em: 28 de julho de 2015.

LIGNELL, A.; NICOLIN, A.; LARSSON, L. H.; INBORR, J. Method for increasing the production of/in breeding and production animals in the poultry industry. US Patent 5744502, 1998.

LIM, G. B.; LEE, S.; LEE, E.; HAAM, S.; KIM, W. Separation of astaxanthin from red yeast *Phaffia rhodozyma* by supercritical carbon dioxide extraction. **Biochemical Engineering Journal**, n.11, p.181–187,2002.

LIMA, C.M. **Mapeamento Tecnológico da astaxantina**, Rio de Janeiro. Tese (Doutorado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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

MAHER, T. J. **Astaxanthin: Continuing Education Module**. Natural Healing Track, New Hope Institute of Retailing, USA, p.2-6, 2000.

MATOS, S. R. M.; NUNES, M. L.; OGAWA, N. B. P.; MAIA, E. L.; BASÍLIO, F. F. F.; KOTAKI, S. H. **Elaboração de Saborizante Líquido e em Pó de Cabeça de Camarão**. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia de Pesca, 2003, Porto Seguro. Anais do XII CONBEP: Porto Seguro: Universitária, v. 1. p. 1, 2003.

MENDONÇA, A. P.; BOMFIM, N. R. REPRESENTAÇÕES SOCIAIS SOBRE O TURISMO EM PIRAMBU (SE). **CULTUR**, ano 7, n. 3, 2013.

MERCADANTE, A. New carotenoids: recent progress. Invited Lecture 2. Abstracts of the 12th International Carotenoid Symposium, Australia, 1999.

MEYERS, S. P.; CHEN, H. M. **Process for utilization of shellfish waste.** US Patent 4505939, 1985.

MICHAUD, D. S.; FESKANICH, D.; RINN, E. B.; COLDITZ, G. A; SPEIZER, F. E; WILLETT, W. C. Intake of specific carotenoids and risk of lung cancer in 2 prospective US cohorts. The American **Journal of Clinical Nutrition.** v. 72, n.4, p. 990-997, 2000.

MIKI, W., HOSODA, K., KONDO, K., AND ITAKURA, H. **Astaxanthin-containing drink.** US Patent 10155459, 1998.

MPA - Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura**, Brasília, 2011.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto.**Vetor**, n. 16, p.37-45, Rio Grande, 2006.

MPA - Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura**, Brasília, 2011.

NARGIS, A.; AHMED, K. N.; AHMED, G. M.; HOSSAIN, M. A.; RAHMAN, M. Nutritional Value and Use of Shrimp Head Waste as Fish Meal. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 41, n.1-2, p. 63-66, 2006.

NUNES, M. U. C. Compostagem de Resíduos para Produção de Adubo Orgânico na Pequena Propriedade. Circular Técnica, n. 59, Aracaju, 2009. Disponível em: <a href="http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes\_2010/ct\_59.pdf">http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes\_2010/ct\_59.pdf</a> Acesso em 27 de janeiro de 2018.

OGAWA, M., MAIA, E.L., FERNANDES, A. C., NUNES, M. L., OLIVEIRA, M. I., FREITAS, S. T. Residuos do beneficiamento do camarao cultivado: obtencao de pigmentos carotenoides. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 333-337, 2007.

PASSOS, R.; MORIEL, D. G.; LAGREZE, F.; GOUVEIA, L.; MARASCHIN, M.; BEIRÃO, L. H. Fontes naturais de carotenóides de interesse para a aquicultura: Análise comparativa da eficiência de métodos de extração. **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, v. 2, n. 1, 2007.

RAMOS, V. O. C. **Pesca, pescadores e políticas públicas no Baixo São Francisco, Sergipe.** Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA, Universidade Federal de Sergipe, 1999.

RAO, A. V.; AGARWAL, S. Role of antioxidant lycopene in cancer and heart disease. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 19, n. 5, p. 563-569, 2000.

REBOUÇAS, G. N. M.; FILARDI, A. C. L.; VIEIRA, P. F. Gestão integrada e participativa da pesca artesanal: potencialidade e obstáculos no sul de Santa Catarina. **Ambiente & Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 83-104, 2006.

RIVERA, S. M.; CANELA-GARAYOA, R. Analytical tools for the analysis of carotenoids in diverse materials. **Journal of Chromatography**. v. 12, n. 24, p. 1-10, 2012.

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

RODDE, R. H., EINBU, A., VARUM, K. A. seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (*Pandalus borealis*). **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 388–393, 2008.

RODRIGUES, D. B; FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MERCADANTE, A. Z.; LOPES, E. J., ZEPKA, L. Q. Production of carotenoids from microalgae cultivated using agroindustrial wastes. **Food Research International**, v. 65, p. 144–148, 2014.

RODRIGUES, J. A.; GIUDICE, D. S. A pesca marítima artesanal como principal atividade socioeconômica: O caso de Conceição de Vera Cruz, BA.**Cadernos do Logepa**, João Pessoa, v. 6, n. 2, p. 115-139, 2011.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, n. 26, p. 1092–1098, 2006.

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

SACHS, I. **Desenvolvimento: includente, sustentável, sustentado**. Rio de janeiro: Garamond, 2008.

SACKHEIM, G. I.; LEHMAN, D. **Química e bioquímica para ciências biomédicas**. Editora: Manole Ltda, 8° edição, p. 553-554, 2001.

SANCHEZ-CAMARGO, ANDREA P.; MEIRELES, M. ANGELA A.; FERREIRA, ANA L. K.; SAITO, ERIKA; CABRAL, FERNANDO A. Extraction of omega-3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO2 + ethanol mixtures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 71-77, 2012.

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Aquicultura e Pesca: Tilápias**. Estudos de mercado. SEBRAE/ESPM. SEBRAE, 2008.

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

SEMARH. Elaboração dos Planos das bacias hidrográficas dos rios Japaratuba, Piauí e Sergipe. Aracaju: Projetec-Techne, 2010.

SHAHIDI, F. ARACHCHI, J. K. V.; JEON, YOU-JIN. Food applications of chitin and chitosans, **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p.37 - 51, 1999.

SHAMI, N. J. I. E.; MOREIRA. E. A. M. Licopeno como agente antioxidante. **Revista de Nutrição.** v. 17, n.2, p. 227-236, 2004.

## SIGMA-ALDRICH.Disponívelem:

<a href="https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/astaxanthin5968447261711?lang=pt&region=BR">https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/astaxanthin5968447261711?lang=pt&region=BR</a>. Acesso em 22 de janeiro de 2018.

SILVA, G. M. **O município de Pirambu e a atividade pesqueira**. 1995. 187p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Nucleo de Pós-graduação em Geografia, Universidade Federal de Sergipe.

SIMOPOULOS, A. P. The Mediterranean diets: What is so special about the diet of Greece? The scientific evidence. **The Journal of Nutrition**., v. 131, n.11, p. 365-373, 2001.

SIMPSON, B. K.; NAYERI, G.; YAYLAYAN, V.; ASHIE, I. N. A. Enzymatic hydrolysis of shrimp meat. **Food Chemistry**, v. 61, n. 1-2, p. 131-138, 1998.

- SOWMYA, R.; RAVIKUMAR, T. M.; VIVEK, R.; RATHINARAJ, K.; SACHINDRA, N. M. Optimization of enzymatic hydrolysis of shrimp waste for recovery of antioxidant activity rich protein isolate. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 11, p. 3199–3207, 2014.
- STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Effect of extraction parameters on the carotenoid recovery from tomato waste. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 1, p. 23-29, 2011.
- SU, Q.; ROWLEY, K. G.; BALAZS, N. D. H. Carotenoids: separation methods applicable to biological samples. **Journal of Chromatography B.**, v. 781, n. 1-2, p. 393-418, 2002.
- SUCASAS, L. F. A. **Avaliação do resíduo do processamento de pescado e desenvolvimento de co-produtos visando o incremento da sustentabilidade na cadeia produtiva**. São Paulo. Tese Universidade de São Paulo USP Centro de Energia Nuclear na Agricultura, São Paulo, 164p., 2011.
- TAVARES, C. Rápido Histórico da Pesca em Pirambu. **Tribuna da Praia**, jornal on line, 2011. Disponível em http://www.tribunadapraiaonline.com/news/claudomir-tavares-rapido-historico-da-pesca-em-pirambu1/. Acesso em 12 de abril de 2016.
- TORRISSEN, O. J.; CHRISTIANSEN, R. Requirements for carotenoids in fish diets. **Journal of Applied Ichthyology**,v. 11, n. 3-4, p. 225–230, 1995.
- UENOJO, M.; MARÓSTICA JR, 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.
- VALDUGA, E.; TATSCH, P. O.;TIGGEMANN, L.; TREICHEL, H.; TONIAZZO, G.; ZENI, J.; DI LICCIO, M. Produção de carotenoides: microrganismos como fonte de pigmentos naturais. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2429-2436, 2009.
- VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal. Disponível em: <a href="http://www.pesca.sp.gov.br/producao\_caracterizacao.pdf">http://www.pesca.sp.gov.br/producao\_caracterizacao.pdf</a>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2018.
- VIEIRA, S. G. A.; FOGAÇA, F. H. S.; FERREIRA, I. A.; RODRIGUES, A. A. D.; GOMES, T. N. **Técnicas para elaboração da farinha de cabeça de camarão marinho (Litopenaeus vannamei).** Circular Técnica n. 52, 1° ed. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Embrapa Meio-Norte, Teresina-PI, 2011.

# MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA ASTAXANTINA COM BAIXO IMPACTO AMBIENTAL A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO E SUAS APLICAÇÕES

# ASTAXANTHIN EXTRACTION METHODS WITH LOW ENVIRONMENTAL IMPACT FROM SHRIMP RESIDUES AND THEIR APPLICATIONS

#### **RESUMO**

Carotenóides como a astaxantina têm recebido atenção crescente do consumidor devido aos seus potenciais benefícios para a saúde, despertando também o interesse de cientistas e das indústrias de alimentos, nutracêutica, farmacêutica e cosmética devido suas características pigmentantes e antioxidantes, além de ser um insumo com uso já consolidado entre aquicultores e carcinicultores na criação de peixes e crustáceos em cativeiro. Considerando que este composto encontra-se no mercado em sua maioria disponível na sua forma sintética, tendo em vista o aumento na demanda por produtos naturais, aliado a preocupação com a preservação dos recursos ambientais e minimização dos altos custos de eliminação de resíduos por parte das empresas surge uma nova tendência de recuperação e extração da astaxantina a partir de subprodutos do processamento industrial com destaque ao camarão que tem mais de 50% de suas partes descartadas e possuí em sua constituição uma elevada taxa deste carotenóide. Neste sentido, o presente artigo apresenta uma visão geral sobre a problemática do subaproveitamento dos resíduos do camarão, oportunidades de uso como fonte natural de obtenção de astaxantina, aplicações e importância comercial deste carotenóide, dando atenção às alternativas existentes para sua extração com menor impacto ambiental possível.

Palavras-chave: carotenóides; resíduos industriais; sustentabilidade.

#### **ABSTRACT**

Carotenoids such as astaxanthin have received increasing consumer attention due to their potential health benefits, and also rised the interest of scientsts and the food, nutraceutical, pharmaceutical and cosmetic industries due to their pigment and antioxidants characteristics, besides being a source consolidated use between fish farming and shrimp farming in the creation of captive fish and crustaceans. Considering that this compound is commercially available mostly in its synthetic form, in view of the increase in the demand for natural products, together with the concern with the preservation of environmental resources and minimization of the high costs of waste disposal by companies there is a new trend of recovery and extraction of astaxanthin from industrial processing byproducts, especially shrimp that has more than 50% of its parts discarded and has a high rate of this carotenoid. In this sense, the present article presents an overview of the problem about the underutilization of shrimp residues, opportunities for use as a natural source of astaxanthin, applications and commercial importance of this carotenoid, attending to the existing alternatives for extraction with less environmental impact.

**Keywords**: carotenoids; industrial waste; sustainability.

# 1. INTRODUÇÃO

Os valores relativos à produção mundial de crustáceos apontam para uma quantidade aproximada de 6 a 8 milhões de toneladas que são desperdiçadas anualmente (FAO, 2016). Em relação ao camarão, este fato está associado ao seu processamento, pois dependendo da espécie e tamanho, cerca de 40 a 50% do peso bruto do material é descartado como partes não comestíveis, constituídos principalmente de casca e cabeça, gerando uma alta quantidade de resíduos com elevada taxa orgânica (OGAWA et al., 2007). Além disso o aumento do consumo e o desperdício do mesmo junto ao resíduo pesqueiro representa além de um risco ao meio ambiente um problema de cunho econômico já que é um material rico em compostos de alto valor biológico como quitina, proteínas, lipídios, carbonato de cálcio e pigmentos carotenóides, pricipalmente astaxantina (BUENO-SOLANO et al., 2009; KANDASAMY, 2012).

A astaxantina é um componente químico com um elevado valor comercial e que tem sido bastante estudado em relação aos benefícios que apresenta à saúde humana, além de ter potencial de utilização como insumo na forma de pigmento e antioxidante nas indústrias de alimentos, farmacêutica, cosmética e de nutracêuticos, bem como tem sido amplamente utilizado na aquicultura como corante na formulação de ração para peixes e crustáceos de cativeiro.

Entretanto, a maior parte da astaxantina disponível no mercado é de origem sintética o que causa certa apreensão aos consumidores que estão cada dia mais conscientes sobre os perigos que estes podem causar a sua saúde. Por isso existe uma forte tendência nos setores industriais pela substituição de corantes e aditivos sintéticos por produtos naturais por serem estes considerados seguros e menos susceptíveis a efeitos adversos.

Deste modo, os processos de desenvolvimento, produção, extração e utilização de compostos naturais com propriedades bioativas como a astaxantina estão entre os assuntos de maior interesse entre pesquisadores de todo o mundo, sendo uma das alternativas propostas aliar o interesse da população em adquirir produtos mais saudáveis impulsionando economicamente o ramo da cadeia produtora de camarão processado ao desenvolver um esquema de utilização dos resíduos provenientes da produção para a extração da sua astaxantina natural, substituindo o composto sintético e minimizando o potencial de poluição e impacto ambiental causado pelo despejo de forma irregular.

Todavia, é importante levar em consideração a eficiência da extração da ASX e os impactos que esta pode causar investigando técnicas mais ecológicas, pois os processos tradicionais são baseados no uso de solventes orgânicos derivados do petróleo, que apresentam elevado custo e adotados em processos que apresentam pouca possibilidade de alteração na sua rota de extração além do fato de serem nocivos tanto aos operadores quanto ao meio ambiente. Uma opção promissora para os processos tradicionais é substituir os solventes orgânicos por óleos vegetais que além de serem ambientalmente menos agressivos pode ser considerado um método de extração sustentável, pois o óleo desempenha um papel de barreira contra o oxigênio retardando o tempo de oxidação e a taxa de degradação da astaxantina (PU et al., 2010). Ademais, o extrato oleoso pigmentado pode exercer dupla função ao ser utilizado nas formulações de ração para a aquicultura, como fonte energética lipídica e para inserir cor característica ao camarão cultivado.

Perante o exposto, esta revisão tem como objetivo apresentar uma visão geral sobre a problemática do subaproveitamento dos resíduos do camarão, oportunidades de uso como fonte natural de obtenção de astaxantina, aplicações e importância comercial deste carotenóide, dando atenção às alternativas existentes para sua extração com menor impacto ambiental possível.

# 2. PROCESSAMENTO DO CAMARÃO E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

O acelerado desenvolvimento da carcinicultura e pesca extrativa marinha mundial do camarão decorrente da alta demanda da população por alimentos de fonte protéica coloca em evidência a questão da sustentabilidade ambiental destas atividades nos próximos anos e a correta avaliação dos riscos aos quais os ecossistemas estão expostos (ORMOND et al., 2004).

O camarão é geralmente comercializado na sua forma *in natura* ou semi-processado, podendo ser inteiro congelado ou salgado, descabeçado e/ou descascado, gerando portanto, nas unidades de processamento, uma grande quantidade de subprodutos ou resíduos, os quais geralmente não apresentam nenhum valor comercial tornando-se fonte de poluição ambiental, além de gerar custos adicionais durante seu descarte, reduzindo a margem de lucro do sistema de produção (OGAWA et al., 2007).

Durante o seu beneficiamento são removidas aproximadamente 50% do peso total (cabeça, cascas e extremidades da cauda), subprodutos constituídos basicamente de proteína (30 a 40%), minerais (30 a 50%), quitina (20 a 30%), juntamente com outros compostos como pigmentos (principalmente a astaxantina) e lípidos (VANI e STANLEY, 2013; HAYES, 2011).

No Brasil há uma legislação específica defasada referente aos resíduos criada pela Superintendência de Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE), representada pela portaria nº 203 de 03 de abril de 1970 (BRASIL, 1970), a qual proíbe o lançamento em águas interiores e no mar territorial brasileiro, os resíduos de pescado resultantes de sua escamação, evisceração e decapitação. Entretanto, os rejeitos da transformação do camarão provenientes tanto de empresas beneficiadoras como do processo de mariscagem são muitas vezes despejados sem qualquer tipo de tratamento às margens dos rios e praias ou em canais de descarga localizados próximos às águas costeiras. Como possuem taxas elevadas em demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais, gordura, micro-organismos patogênicos e outros nutrientes orgânicos eles tornam-se altamente propensos a produzir efeitos adversos nestes ambientes costeiros e marinhos receptores (ISLAM et al., 2004).

Em virtude da necessidade de adequação das indústrias às leis ambientais, o tratamento dos resíduos sólidos provenientes da indústria de processamento de camarão acarreta custos extras na produção e por este motivo muitos produtores infringem as leis e preferem jogar tais resíduos às margens de rios e praias, acarretando um grande problema de poluição ambiental nestes locais (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005; CASTRO e PAGANI, 2004; GUILHERME et al., 2007).

Destaca-se que o camarão é uma das maiores fontes de carotenóides naturais, principalmente astaxantina, portanto, seus resíduos industriais torna-se uma alternativa de uso para recuperação deste componente (HOLANDA e NETTO, 2006; HANDAYANI et al., 2008; SACHINDRA et al., 2006). Por meio de processos eficientes de extração e quantificação, aliado à alta produtividade e baixo custo a transformação destes resíduos em co-produtos com valor agregado pode minimizar os problemas na produção tornando-a mais sustentável (BEERLI et al., 2004).

#### 3. ASTAXANTINA

É o principal pigmento encontrado em animais aquáticos como crustáceos (camarão, caranguejo, lagosta), salmão, truta, ovos de peixe, bem como em diversas microalgas, leveduras e nas plumas de algumas aves, como o flamingo (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005).

A astaxantina (ASX) pertence à família das xantofilas, conhecidos assim os carotenóides que possuem um ou mais átomos de oxigênio em seu arranjo (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006). Sua estrutura química básica é constituída por 40 átomos de carbono e contêm 2 anéis terminais em uma cadeia de duplas ligações conjugadas (Figura 8), o que confere a estes pigmentos alta reatividade química, podendo ser facilmente isomerizados e oxidados (FERREIRA et al., 2014).

Figura 8 - Estrutura química da astaxantina.

**Fonte**: Elaborado pela autora (2017)

A exposição da astaxantina a algumas condições típicas do processamento industrial e estocagem, como o calor,a luz e o oxigênio pode resultar na formação de isômeros trans e cis (Figuras 9 e 10), causando diminuição da sua cor vermelho-alaranjada característica (OGAWA et al., 2007). Alguns processos de extração deste pigmento que o expõe a esses mesmos agentes podem também ter efeitos atenuantes a sua coloração.

Figura 9 - Estrutura da astaxantina trans.

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Figura 10 - Estrutura da astaxantina cis.

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

A ASX foi isolada e identificada a partir de lagostas, em 1938, e desde então muitos estudos foram realizados para extrair esse pigmento a partir de várias fontes, utilizando principalmente solventes orgânicos (LIM et al., 2002). É um carotenóide que pode ser sintetizado por algas (*Haematococcus pluvialis*), leveduras (*Phaffia rhododyma*) e algumas bactérias, mas também, pode ser isolado de subprodutos de crustáceos e salmonídeos (SEABRA e PEDROSA, 2010).

A utilização desse pigmento está associado à aquicultura como pigmento adicionado à ração, embora também seja um aditivo utilizado com a função de corante e antioxidante na indústria de alimentos, fármacos, cosmética e nutracêutica. Estudos indicam que apresenta uma atividade antioxidante 10 vezes maior que carotenóides como a zeaxantina, luteína, cantaxantina e β-caroteno, e 100 vezes maior que α-tocoferol (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006), possui propriedades anti-inflamatórias e apresenta efeitos preventivos e inibidores do câncer e diabetes, proporciona benefícios ao sistema imunológico, a saúde visual e a doenças cardiovasculares (HUSSEIN et al., 2006; GUERIN et al., 2003).

A maior parte do pigmento existente no mercado é de origem sintética (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006). No entanto, a crescente demanda por alimentos naturais e o alto custo de obtenção dos pigmentos sintéticos tem estimulado pesquisas em busca de fontes naturais de astaxantina com potencial para industrialização, por isso o uso de fontes renováveis de astaxantina é de crescente interesse econômico como alternativa à sua produção sintética.

# 4. IMPORTÂNCIA COMERCIAL DA ASTAXANTINA

O valor de mercado dos carotenóides estava estimado em US\$1,5 bilhão em 2014 com chance de crescimento para US\$1,8 bilhão em 2019 com uma média de crescimento anual de 3,9% (BBC RESEARCH, 2015). Nesta perspectiva a produção de astaxantina tanto de origem natural como sintética para uso em alimentos e bebidas, produtos farmacêuticos, nutracêuticos, cosméticos e ração animal foi estimado em 280 toneladas e avaliado em US\$447 milhões em 2014, devendo atingir 670 toneladas com o valor de US\$1,1 bilhão até 2020 (PANIS e CARREON, 2016).

O preço da astaxantina varia geralmente de US\$2500-7000 kg<sup>-1</sup> e mais de 95% refere-se a astaxantina derivada de síntese, uma vez que envolve menores custos de produção do que a extração alternativa feita por meio de algas que representa apenas 1% da quantidade comercializada (LI et al., 2011; PÉREZ-LÓPEZ et al., 2014). Os principais produtores responsáveis pela venda de carotenóides no mercado global atualmente são Estados Unidos e alguns países da Europa, porém, estima-se que países como China, Índia, Japão e Malásia serão responsáveis por significativas vendas nos próximos anos (MARKOU e NERANTZIS, 2013).

# 5. APLICAÇÕES DA ASTAXANTINA

#### 5.1. Indústria de alimentos

Na indústria de alimentos, os carotenóides são utilizados principalmente como corantes com os objetivos de repor a cor natural que se degrada durante o processamento e armazenamento, colorir os alimentos incolores e uniformizar a coloração de alguns produtos alimentícios. Neste sentido, são amplamente utilizados para conferir ou intensificar a cor em sucos de frutas, pastas alimentícias, bebidas, doces, margarinas, queijos, salsichas e outros (AKSU e EREN, 2007).

Outro uso importante é como aditivo antioxidante capaz de inibir ou retardar a formação de radicais livres e, consequentemente, o desenvolvimento de rancidez, odores desagradáveis e deterioração oxidativa em alimentos ricos em gordura como os embutidos (BREWER, 2011).

Uma parte dispendiosa, apesar de essencial, do processo industrial é a transformação do composto lipofílico, cristalino e puro em formulações que são apropriadas para a aplicação industrial. A dispersão microcristalina do carotenóide em uma gordura comestível é usada na produção de margarinas. Pós contendo carotenóides como uma microdispersão em um colóide protetor hidrofílico são usados para meios aquosos, tais como suco de frutas (BRITTON, 1995).

## 5.2. Indústria farmacêutica, nutracêutica e cosmética

Os benefícios biológicos da astaxantina a saúde pode ser devidos às suas propriedades antioxidantes atribuídas às suas interações físicas e químicas com as membranas celulares (AMABATI et al., 2014) fator que representa a importância do seu uso nas indústrias de fármacos, cosméticos e nutracêutica. Dentre as propriedades favoráveis da astaxantina destaca-se as atividades anticâncer, antidiabetes, prevenção de doenças cardiovasculares, além de proteção contra radicais livres, peroxidação lipídica, danos oxidativos ao colesterol LDL, oxidação de ácidos graxos poli-insaturados essenciais e proteção contra os efeitos da luz UV, membranas celulares e tecidos (HU et al., 2006).

O interesse pela produção e comercialização da astaxantina visando o consumo humano direto também tem aumentado, principalmente no uso como ingrediente em suplementos nutricionais dietéticos ou nutracêuticos, o que já foi aprovado pelo U.S. Food and Drug Administration (FDA) e em diversos países europeus (LORENZ e CYSEWSKI, 2000).

Uma série de estudos são expostos sobre os progressos científicos relacionados à inclusão da astaxantina na dieta para promoção da saúde humana, incluindo sua ação anti-inflamatória que serve como auxiliar para quem lida com doenças como artrite aliviando os sintomas sem apresentar efeitos colaterais; como um eficaz nutriente para a visão agindo como uma proteção da retina contra danos oxidativos e levando ao desenvolvimento de uma nova abordagem para o tratamento de doenças oculares e neurodegenerativas como catarata, glaucoma, oclusão arterial da retina, edema macular cistóide entre outras; há indícios de ação na prevenção a danos

cerebrais por isquemia, melhoria da memória no caso de demência vascular e protege contra a deterioração do tecido cerebral; além disso pode apresentar um potencial efeito anti obesidade, facilitando o gasto energético por meio da gênese termogênica e oxidação de ácidos graxos (PRAMEELA et al., 2017).

Já é possível encontrar no mercado a astaxantina extraída de fontes naturais para consumo humano na forma de cápsulas ou em pó e até mesmo líquida em concentrações que variam de 1mg a 4mg, com o apelo de aumentar a imunidade, energia, força cardiovascular e a proteção natural da pele. Os preços variam de R\$30 a R\$250 em embalagens contendo entre 30 e 60 cápsulas, de acordo com a marca e concentração (EVITAMINS).

#### 5.3. Aquicultura e avicultura

No ambiente aquático só as microalgas tem capacidade de biossintetizar a astaxantina que por meio da cadeia alimentar chega a alguns peixes e crustáceos que a assimilam adquirindo sua coloração típica (LORENZ e CYSEWSKI, 2000). Peixes de criação e crustáceos da carcinicultura não têm acesso a fontes naturais de ASX e deve, portanto, obtê-la por meio de suplementação na dieta (GUERIN et al., 2003). A coloração vermelho-alaranjada destes animais é tida como um atributo de qualidade na visão dos consumidores e se deve principalmente à presença do carotenóide predominante em sua constituição, a astaxantina (NIAMNUY et al., 2008).

Apesar de ser amplamente utilizado com o único objetivo de promover a pigmentação típica de salmonídeos e crustáceos vários outros fatores fisiológicos e nutricionais são apontados em estudos com camarão sugerindo que a ASX aumenta a tolerância a estresse oxidativo devido à mudanças ambientais, melhora a resposta imune, age como um protetor intracelular, tem um efeito substancial sobre o crescimento e sobrevivência de larvas e agindo na fase de reprodução e acelerando a sua maturidade sexual (BOONYARATPALIN et al., 2001; ARREDONDO-FIGUEROA et al., 2003).

Nos Estados Unidos é permitido o uso de 80mg.kg<sup>-1</sup> de astaxantina na ração para a obtenção de coloração vermelho-alaranjada em peixes cultivados regulamentado pela FDA. No Brasil, a aplicação de corantes diretamente na carne do pescado é proibida, inclusive pelo *Codex* 

*Alimentarius*, entretanto, conforme a Resolução nº 1, de 7 de março de 2008 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2008), o seu uso na ração para promoção de cor na musculatura é permitido.

No setor de avicultura a administração de ASX na dieta de frangos pode contribuir com o aumento da sua fertilidade, melhora do estado geral de saúde desses animais diminuindo sua taxa de mortalidade, além disso, acrescenta uma coloração mais amarela na gema dos ovos em função da demanda do consumidor por essa característica e previne contra infecções por salmonela (OHH et al., 2016; AKIBA et al., 2001).

# 6. PRODUÇÃO DE ASTAXANTINA SINTÉTICA

A astaxantina sintética, também conhecida como astaxantina succinato dissódico é formada por estereoisómeros diferentes do que o naturalmente encontrado (3-R,3'-R), (3-R,3'-S) e (3-S,3'-S) e sua produção atualmente é dominada pelas empresas BASF e Hoffman - La Roche (NGUYEN, 2013).

O método químico é o mais utilizado para extração da astaxantina comercial e ele é conduzido por meio de utilização de solventes orgânicos que constitui um processo caro, inflexível e demorado devidos as muitas etapas de extração (SU et al, 2002; SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2006), além disso, por ser produzida à partir de fontes petroquímicas, o uso da astaxantina sintética como aditivo industrial levanta discussões sobre sua segurança alimentar devido ao potencial de toxicidade no produto final, poluição e sustentabilidade (PANIS e CARREON, 2016).

Deve-se considerar que a legislação nacional sobre saúde e segurança no trabalho impõe um limite de exposição ocupacional diária à substâncias consideradas insalubres, como os solventes orgânicos, de acordo com parâmetros estabelecidos na NR15 presente nas Normas Regulamentadoras da Portaria n.3.214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego (BRASIL, 1978). Além disso existem restrições impostas pela Resolução CONAMA n°23 de 1996 em relação às emissões de resíduos considerados perigosos classe I oriundos da produção, formulação e utilização de solventes orgânicos (CONAMA, 1996).

# 7. EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA COM BAIXO IMPACTO AMBIENTAL

Métodos convencionais de extração com solventes orgânicos são os mais comuns para recuperar compostos nutricionalmente valiosos de matrizes de alimentos de origem animal, como os carotenóides presentes em crustáceos. Contudo, atualmente, a necessidade de desenvolvimento de processos mais ecológicos, sustentáveis e economicamente viáveis desperta o interesse constante de indústrias e cientistas no sentido de aprimorar técnicas que correspondam ao conceito completo de extração verde, ligada ao alto rendimento com baixas taxas de gasto energético carregando o mínimo de efeitos prejudiciais aos compostos extraídos e ao meio ambiente.

# 7.1. Extração com óleos vegetais

Fatores relacionados a produção atual da astaxantina, que apresenta um custo elevado, além do risco ambiental a ela atrelado, e a um aumento na demanda dos consumidores por produtos naturais, tem levado o interesse crescente em aplicar técnicas mais ecológicas para a produção a nível industrial (HAQUE et al., 2016; HIGUERA-CIAPARA et al., 2006; LORENZ e CYSEWSKI, 2000).

Um método que tem se apresentado eficiente e sustentável na extração da astaxantina é por meio da utilização de óleos vegetais (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005; HANDAYANI et al., 2008). A astaxantina por ser uma molécula apolar lipossolúvel apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos (éter de petróleo, metanol, sulfeto de carbono e acetona) bem como em óleos vegetais e devido a esta característica, o uso de óleos na extração da ASX pode ser uma alternativa considerada ambientalmente amigável ou sustentável se comparada aos processos tradicionais, além da vantagem de desempenhar um papel de barreira contra o oxigênio retardando o tempo de oxidação e a taxa de degradação do extrato de ASX (PU et al., 2010).

Ademais, os óleos pigmentados podem ser adicionados em formulações de ração para aquicultura aumentando a biodisponibilidade da ASX ao ser adicionado após o processo de

extrusão, evitando a diminuição da sua concentração fato comum devido as condições de alta pressão e temperatura (TAKAHASHI et al., 2008).

Estudos foram realizados para determinar o rendimento bem como otimizar a extração de carotenóides em resíduos de camarão utilizando diferentes óleos vegetais (girassol, amendoim, gergelim, mostarda, soja, coco e farelo de arroz) apontando um melhor resultado com óleo de girassol refinado com as condições otimizadas numa relação óleo/resíduos de 2:1 e aquecimento 70°C durante 150 minutos (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005). Estes resultados apontaram para uma ótima opção de extração da ASX de forma mais sustentável comparado a extração tradicional utilizando solventes orgânicos já que o extrato é obtido na forma de óleo pigmentado e não há emissão de substâncias tóxicas ao ambiente.

Caso a extração seja feita utilizando como solvente éster metílico do óleo de girassol, um solvente renovável, não tóxico e biodegradável que possui uma viscosidade menor há uma possibilidade de que se obtenha melhores resultados em relação a quantidade de ASX extraída pelo solvente (PARJIKOLAEI et al., 2015).

Outros autores utilizam óleos de outras fontes vegetais como fonte alternativa de solventes "verdes" para extração da ASX de subprodutos de camarão como o óleo de linhaça, que também foi beneficiado com a presença do antioxidante devido a redução da oxidação lipídica quando aquecido de 40°C a 60°C (PU et al., 2010).

Ao estudarem a cinética e a termodinâmica de extração de astaxantina a partir de resíduos de camarão utilizando óleo de palma disponibilizaram informações necessárias para criar um projeto de coluna de extração para produção de astaxantina em grande escala (HANDAYANI et al., 2008).

A técnica de extração de carotenóide de resíduos de camarão rosa utilizando óleo de soja e girassol como solventes foi apresentada classificando o método de acordo com a temperatura utilizada como extração a frio (OilC) e extração a quente (OilH) e os resultados indicaram uma maior eficiência do óleo de soja em relação ao de girassol à temperatura ambiente, enquanto o oposto foi apontado a uma temperatura mais elevada. Os autores também afirmaram que a extração com óleo a frio pode ser uma boa alternativa para extrair seletivamente a astaxantina e proteger contra a oxidação, além de fornecer energia para produtos alimentares, embora uma otimização do processo seja necessária para aumentar o rendimento (MEZZOMO et al., 2013).

## 7.2. Extração por processos biotecnológicos

Novas tecnologias menos agressivas ao meio ambiente estão sendo estudadas para a extração e recuperação da astaxantina em resíduos de camarão, dentre elas destaca-se os métodos biotecnológicos como biocatálise e biotransformação com enzimas e micro-organismos, considerados simples, rápidos, efetivos, limpos, econômicos e controláveis para a utilização abrangente do desperdício deste material (MAO et al., 2017).

A hidrólise enzimática tem sido considerada um método viável como pré-tratamento para a recuperação da astaxantina (GILDBERG e STENBERG, 2001) e funciona como técnica auxiliar na recuperação da astaxantina por extração em resíduos de camarão, além de permitir a obtenção de outros bioprodutos como a carotenoproteína, quitina e quitosana (CAHÚ et al., 2012; SOWMYA et al., 2014).

O uso de enzimas comerciais como tripsina maximizou a recuperação de carotenoproteina pelo processo de hidrólise de resíduos de camarão durante 1 hora a 25°C alcançando-se resultados promissores com uma alta recuperação de xantofilas (93,2mg.g<sup>-1</sup>) (SILA et al., 2012). O tratamento enzimático com alcalase e pancreatina incrementou a recuperação de astaxantina de 4,7 para 5,7mgASX.100g<sup>-1</sup> de resíduo seco de camarão, sendo o processo enzimático com alcalase mais eficiente do que com pancreatina (HOLANDA e NETTO, 2006).

Os processos fermentativos também podem ser utilizados para estabilizar e extrair pigmentos carotenóides como aponta um estudo em que para extrair a astaxantina de resíduos de camarão presentes na forma de complexo proteína-pigmento estes foram estabilizados por meio de fermentação lática, sendo apontado como um método simples e ambientalmente amigável para alcançar este objetivo de forma eficiente (ARMENTA-LÓPEZ et al., 2002).

#### 7.3. Extração com fluídos supercríticos e alta pressão

Uma alternativa às técnicas convencionais para a extração da fração de componentes carotenóides do resíduo de camarão consolidada no meio científico é a da tecnologia supercrítica por meio do uso de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (MEIRELES, 2003). A extração com fluido

supercrítico tem inúmeras vantagens, dentre elas, o uso de baixas temperaturas e consumo de energia reduzido, eficiência no uso de solventes com possibilidade de reciclagem, prevenção de reações de oxidação e alta qualidade do produto final devido à ausência de solvente na fase de soluto, considera-se também um processo flexível devido à possibilidade de ajuste contínuo da solubilidade e poder de seletividade do solvente através da seleção de parâmetros de processamento (MICHELIN et al., 2005).

A viabilidade técnica e econômica para concentrar componentes carotenóides por meio de extração com fluido supercrítico (CO<sub>2</sub>) dos resíduos do processamento de camarão rosa foi estudada e os resultados indicaram alto rendimento de astaxantina obtido por CO<sub>2</sub> a 300bar de pressão e 333,15K (60°C) de temperatura com baixo custo de produção, com os autores chegando a conclusão de que este processo pode ser considerado uma boa alternativa tecnológica de obtenção de astaxantina em detrimento às técnicas convencionais, principalmente devido a alta qualidade do extrato pigmentante natural obtido, alto rendimento e baixo custo final do produto (MEZZOMO et al., 2013).

Como alternativa para a extração de astaxantina a partir resíduos liofilizados do camarãorosa (*Farfante penaeus paulensis*) utilizaram dióxido de carbono supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) e
avaliaram os efeitos das condições de pressão (200-400bar) e temperatura (40-50°C) sobre o
rendimento global de extração alcançando os melhores resultados com rendimento global
máximo de extração de 2,21% (base seca) nas condições de 50°C e 300bar, tendo uma
porcentagem de recuperação de extrato de 68% utilizando o solvente n-hexano, o que indica uma
grande vantagem na utilização de solvente supercrítico na recuperação deste tipo de composto
nutracêutico (SANCHEZ-CAMARGO et al., 2011). A adição de etanol neste processo otimizou a
extração de astaxantina, atingindo-se o máximo de rendimento de extração quando empregado a
maior relação de mistura de etanol e SC-CO<sub>2</sub> (15:85 m/m), com valor de 34,56gASX.g<sup>-1</sup> de
resíduo seco, superando a concentração obtida na extração com solvente orgânico (n-hexano)
(SANCHEZ-CAMARGO et al., 2012).

A extração em alta pressão é uma técnica já utilizada para extração de compostos bioativos de materiais naturais sendo reconhecido como um método de extração ambientalmente amigável pela FDA (PRAMEELA et al., 2017) e pesquisadores relatam que esta técnica pode

reduzir o tempo de extração e aumentar a eficiência do processo em comparação com a extração convencional (STRATI e OREOPOULOU, 2014).

A extração por líquido pressurizado também chamado extração de solvente acelerado é um tipo de método que necessita de alta pressão usado principalmente para recuperar compostos bioativos de frutas e legumes e que tem se consolidado no meio científico nos últimos dez anos (HERRERO et al., 2015; STRATI e OREOPOULOU, 2014). Esta técnica consiste na utilização de solventes orgânicos líquidos (etanol, metanol, água, entre outros) pressurizados (99 a 148atm) a altas temperaturas (50 a 200°C) para aumentar as taxas de extração dos compostos. As principais vantagens desta técnica em comparação com o convencional é o requisito de uso de pequenos volumes de solventes, ser um processo mais rápido que permite a obtenção de bons rendimentos de extração (HERRERO et al., 2015). Além disso, facilita as taxas de extração uma vez que o solvente penetra facilmente na matriz alvo devido ao aumento da sua solubilidade e diminuição da sua viscosidade e tensão superficial o que permite alcançar áreas mais profundas mais rapidamente melhorando a transferência de massa para o solvente (MARTINS e FERREIRA, 2017).

Um estudo pioneiro na investigação do uso do solvente etanol a temperatura e pressão elevada como um possível solvente verde para a máxima recuperação de astaxantina de resíduos de camarão demonstrou ser uma opção ambientalmente amigável considerando que as melhores condições foram fixadas na temperatura de 80°C, pressão de 60bar e tempo de 15min com rendimento de astaxantina em cerca de 24mg.kg<sup>-1</sup> de resíduos, sendo que tempo e temperatura foram os fatores que tiveram influência significativa na extração da ASX comparado a pressão e para comprovar a total eficiência do projeto ainda deve ser realizado um estudo de viabilidade econômica para possível produção em larga escala (QUAN e TURNER, 2009).

## 8. CONCLUSÃO

A astaxantina apresenta significativa relevância devido a diversidade de uso na indústria e na aquicultura, bem como os benefícios que apresenta sobre a saúde humana quando administrado como suplemento diário na dieta. Contudo, a maior parte do que é comercializado é

de origem sintética proveniente de processos considerados ambientalmente insustentáveis e dispendiosos, além de despertar a desconfiança da população em geral que demanda cada vez mais produtos de origem natural pra um consumo mais consciente e seguro.

Os processos de obtenção da astaxantina de fontes naturais tem despertado o interesse para solucionar estes problemas e, tendo conhecimento que o camarão é um crustáceos rico neste composto e que boa parte dos resíduos provenientes de seu beneficiamento são despejados em locais inadequados sem nenhum tratamento surgiu a necessidade de estudar opções de extração ecológica da astaxantina dessa fonte alternativa. Dentre os métodos que apresentam uma abordagem tecnológica com menos impacto ao meio ambiente, destacam-se a extração com óleos vegetais, uso de processos biotecnológicos como fermentação e hidrólise enzimática, uso de alta pressão e fluido supercrítico.

## 9. REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; EREN, A. T. Production of carotenoids by isolated yeast of *Rhodotorula glutinis*. **Biochemical Engineering Journal**, v.35, n.2, p.107-113, 2007.

AMABATI, R. R.; PHANG, S. M.; RAVI, S.; ASWATHANARAYANA, R. G. Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications—a review. **Marine Drugs**, v.12, n.1, p.128-152, 2014.

ARMENTA-LÓPEZ, R.; GUERRERO, L. I.; HUERTA, S. Astaxanthin extraction from shrimp waste by lactic fermentation and enzymatic hydrolysis of the carotenoprotein complex. **Journal Food Science**, v.67, n.3, p.1002-1006, 2002.

ARREDONDO-FIGUEROA, J. L.; PEDROZA-ISLAS, R.; PONCEPALAFOX, J. T.; VERNON-CARTER, E. J. Pigmentation of pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*, Boone, 1931) with esterified and saponified carotenoids from red chili (*Capsicumannuum*) in comparison to astaxanthin.**Revista Mexicana de Ingenieria Quimica**, v.2, p.101-108, 2003.

### BBC RESEARCH. The Global Market for Carotenoids, 2015. Disponível em:

<a href="https://www.bccresearch.com/market-research/food-and-beverage/carotenoids-global-market-report-fod025e.html">https://www.bccresearch.com/market-research/food-and-beverage/carotenoids-global-market-report-fod025e.html</a>. Acesso em 05 de agosto de 2017.

BEERLI, E. L.; BEERLI, K. M. C.; LOGATO, P. V. R. Silagem ácida de resíduos de truta (*Oncorhynchu smykiss*), com a utilização de ácido muriático. **Ciência Agrotécnica**, v.28, n.1, p.195-198, 2004.

BOONYARATPALIN, M.; SUPAMATTAYA, K.; BRITTON, G. Effects of β-carotene source, *Dunaliella salina*, and astaxanthin on pigmentation, growth, survival and health of *Penaeus monodon*. **Aquaculture Research**, v.32, n.1,p.182-190, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal. **Resolução n.º 1 de 07 de março de 2008**. Disponível em:<a href="http://www3.servicos.ms.gov.br/iagro\_ged/pdf/1218\_GED.pdf">http://www3.servicos.ms.gov.br/iagro\_ged/pdf/1218\_GED.pdf</a>. Acesso em 05 de agosto de 2017.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego Secretaria de Inspeção do Trabalho. **Portaria n.º 3.214, 08 de junho de 1978**. Disponível em:<a href="http://www.camara.gov.br/sileg/integras/839945.pdf">http://www.camara.gov.br/sileg/integras/839945.pdf</a>>. Acesso em 03 de agosto de 2017.

BRASIL. **Portaria n° 203 de 03 de abril de 1970**. Brasília, 1970. Disponível em:

<a href="http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1970/p\_sudepe\_203\_1970\_residuospescados.pdf">http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1970/p\_sudepe\_203\_1970\_residuospescados.pdf</a>>. Acesso em 08 de junho de 2016.

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. Comprehensive Reviews in **Food Science and Food Safety**, v.10, n.4.p.221-247, 2011.

BRITTON, G. In: **Carotenoids: Spectroscopy**. Britton, G.; Liaaen-Jensen, S.; Pfander, H., eds.; Basel: Birkhäuser, 1995, cap. 2.

BUENO-SOLANO, C.; LOPEZ-CERVANTES, J.; CAMPAS-BAYPOLI, O. N.; LAUTERIO-GARCÍA, R.; ADAN-BANTE, N. P.; SANCHEZ-MACHADO, D. I. Chemical and biological characteristics of protein hydrolysates from fermented shrimp by-products. **Food Chemistry**, v. 112, n.3, p.671-675, 2009.

CAHÚ, T. B.; SANTOS, S. D.; MENDES, A.; CÓRDULA, C. R.; CHAVANTE, S. F.; CARVALHO JR., L. B.; NADER, H. B.; BEZERRA, R. S. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosamino glycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. **Process Biochemistry**, v.47, n.4,p.570-577, 2012.

CASTRO, A. A.; PAGANI, G. D. Secagem e composição química da cabeça de camarão (*Litopenaeus vannamei* Boone) a diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.6, n.2, p.123-129, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 23, de 12 de dezembro de 1996**. Disponível em:

<a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\_RES\_CONS\_1996\_023.pdf">http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\_RES\_CONS\_1996\_023.pdf</a>. Acesso em 03 de agosto de 2017.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2016.** Contributing to food security and nutrition for all. Roma, 200p., 2016.

FERREIRA, M. M.; ZAMITH, H. P. S.; ABRANTES, S. Astaxantina: seu uso como corante natural alimentício. Revista Instituto Adolfo Lutz, v.73, n.1, p.1-8, 2014.

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

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v.36, n.8-9, p.809-812, 2001.

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

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

HAQUE, F.; DUTTA, A.; THIMMANAGARI, M.; CHIANG, Y. W. Intensified green production of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. **Food and Bioproducts Processing**, v.99, p.1-11, 2016.

HAYES, M. In: Marine bioactive compounds source, characterization and applications; M. Hayes, ed.; Dublin, Irlanda, 2011, cap.4.

- HIGUERA-CIAPARA, I.; FÉLIX-VALENZUELA, L.; GOYCOOLEA, F. M. Astaxanthin: a review of its chemistry and applications. Critical Reviews in **Food Science and Nutrition**, v.46, n.2, p.185-196, 2006.
- HOLANDA, H. D. D.; NETTO, F. M. Recovery of componentes from shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) processing waste by enzymatic hydrolysis. **Journal of Food Science**, v.71, n.5, p.298-303, 2006.
- HU, Z. C.; ZHENG Y. G.; ZHAO, W.; SHEN, Y. C. pH control strategy in astaxanthin fermentation bioprocess by *Xanthophyllomyces dendrorhous*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.39, n.4, p.586-590, 2006.
- HUSSEIN, G.; GOTO, H.; ODA, S. Antihypertensive potential and mechanism of action of astaxanthin: III. Antioxidant and histopathological effects in spontaneously hypertensive rats. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v.29, n.4,p.684-688, 2006.
- ISLAM, M. S.; KHANB, S.; TANAKA, M. Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. **Marine Pollution Bulletin**,v.49, n.1-2,p.103-110, 2004.
- KANDASAMY, N.; VELMURUGAN, P.; SUNDARVEL, A.; RAO, J. R.; BANGARU, C.; PALANISAMY, T. Eco-benign enzymatic dehairing of goatskins utilizing a protease from a *Pseudomonas fluorescens* species isolated from fish visceral waste. **Journal of Cleaner Production**, v.25, p.27-33, 2012.
- LI, J.; ZHU, D.; NIU, J.; SHEN, S.; WANG, G. An economic assessment of astaxanthin production by large scale cultivation of *Haematococcus pluvialis*. **Biotechnology Advances**, v.29, n.6, p.568-574, 2011.
- LIM, G. B.; LEE, S.; LEE, E.; HAAM, S.; KIM, W. Separation of astaxanthin from red yeast *Phaffia rhodozyma* by supercritical carbon dioxide extraction. **Biochemical Engineering Journal**, v.11, n.2-3,p.181-187, 2002.
- LORENZ, R. T.; CYSEWSKI, G. R.Commercial potential for *Haematococcus pluvialis* as a natural source of astaxanthin trends. **Trends in Biotechnology**, v.18, n.4, p.160-167, 2000.
- MAO, X.; GUO, N.; SUN, J.; XUE, C.Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: A review. **Journal of Cleaner Production**, v.143, p.814-823, 2017.

MARKOU, G.; NERANTZIS, E. Microalgae for high-value compounds and biofuels production: a review with focus on cultivation under stress conditions. **Biotechnology Advances**, v.31, n.8.p.1532-1542, 2013.

MARTINS, N.; FERREIRA, I. C. F. R. Wastes and by-products: Upcoming sources of carotenoids for biotechnological purposes and health-related applications. **Trends in Food Science & Technology**, v.62, p.33-48, 2017.

MEIRELES, M. A. A.; Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003). *Current Opinion in* **Solid State and Material Science**, v.7, n.4-5,p.321-330, 2003.

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, 2013.

MICHELIN, E. M. Z.; BRESCIANI, L. F. V.; DANIELSK, L.; YUNES, R. A.; FERREIRA, S. R. Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum L.*) oleoresin: comparing SFE and organic solventes extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.33, n.2,p.131-138, 2005.

NGUYEN, K. D. Astaxanthin: A Comparative case of synthetic vs. natural production. **Chemical and Biomolecular Engineering Publications and Other Works**, v.1, n.1, p.1-11, 2013.

NIAMNUY, C.; DEVAHASTIN, S.; SOPONRONNARIT, S.; RAGHAVAN, G. S. V. Kinetics of astaxanthin degradation and color changes of dried shrimp during storage. **Journal of Food Engineering**, v.87, n.4, p.591-600, 2008.

OGAWA, M.; MAIA, E. L.; FERNANDES, A. C.; NUNES, M. L.; OLIVEIRA, M. I.; FREITAS, S. T. Resíduos do beneficiamento do camarão cultivado: obtenção de pigmentos carotenóides. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2,p.333-337, 2007.

OHH, M.; KIM, S.; PAK, S. C.; CHEE, K. Effects of dietary supplementation with astaxanthin on histamine induced lesions in the gizzard and proventriculus of broiler chicks. **Asian-Australas Journal Animal Sciences**, v.29, n.6, p.872-878, 2016.

ORMOND, J. P.; TÁBUAS, A. G.; PIRES, P. R. A carcinicultura brasileira. **BNDES Setorial**,n.19, p.91-118, 2004.

- PANIS, G.; CARREON, J. R. Commercial astaxanthin production derived by green alga *Haematococcus pluvialis*: A microalgae process model and a techno-economic assessment all through production line. **Algal Research**, v.18, p.175-190, 2016.
- PARJIKOLAEI, B. R.; EL-HOURI, R. B.; FRETTÉ, X. C.; CHRISTENSEN, K. V. Influence of green solvent extraction on carotenoid yield from shrimp (*Pandalus borealis*) processing waste. **Journal of Food Engineering**, v.155, p.22-28, 2015.
- PÉREZ-LÓPEZ, P.; GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; JEFFRYES, C.; AGATHOS, S. N.; MCHUGH, E.; WALSH, D.; MOREIRA, M. T. Life cycle assess ment of the production of the red antioxidant carotenoid astaxanthin by microalgae: from lab to pilot scale. **Journal of Cleaner Production**, v.64, p.332-344, 2014.
- PRAMEELA, K.; VENKATESH, K.; IMMANDI, S. B.; KASTURI, A. P.; KRISHNA, R.; MOHAN, M. Next generation nutraceutical from shrimp waste: The convergence of applications with extraction methods. **Food Chemistry**, v.237, p.121-132, 2017.
- PU, J.; BECHTEL, P.J.; SATHIVEL, S. Extraction of shrimp astaxanthin with flaxseed oil: effects on lipidoxidation and astaxanthin degradation rates. **Biosystems Engineering**, v.107, n.4, p.364-371, 2010.
- QUAN, C.; TURNER, C. Extraction of astaxanthin from shrimp waste using pressurized hot ethanol. **Chromatographia**, v.70, n.1-2,p.247-251, 2009.
- SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, v.26, n.10,p.1092-1098, 2006.
- SACHINDRA, N. M.; MAHENDRAKAR, N. S. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. **Bioresource Technology**, v.96, n.10,p.1195-1200, 2005.
- SANCHEZ-CAMARGO, A. P.; MARTINEZ-CORREA, H. A.; PAVIANI, L. C.; CABRAL, F. A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipids and astaxanthin from brazilian redspotted shrimp waste (*Farfanta penaeus paulensis*). **The Journal of Supercritical Fluids**, v.56, n.2, p.164-173, 2011.
- SANCHEZ-CAMARGO, A. P.; MEIRELES, M. A. A.; FERREIRA, A. L. K.; SAITO, E.; CABRAL, F. A. Extraction of  $\dot{\omega}$ -3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO<sub>2</sub> + etanol mixtures. **Journal of Supercritical Fluids**, v.61, p.71-77, 2012.

SEABRA, L. M. J.; PEDROSA, L. F. C. Astaxanthin: structural and functional aspects. **Revista de Nutrição**, v.23, n.6,p.1041-1050, 2010.

SILA, A.; NASRI, M.; BOUGATEF, A. Isolation and characterisation of carotenoproteins from deep-water pink shrimp processing waste. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.51,n.5, p.953-959, 2012.

Sítio da Evitamins. Disponível em: <a href="https://www.evitamins.com/br/astaxanthin">https://www.evitamins.com/br/astaxanthin</a>>. Acesso em: 07 de agosto de 2017.

SOWMYA, R.; RAVIKUMAR, T. M.; VIVEK, R.; RATHINARAJ, K.; SACHINDRA, N. M. Optimization of enzymatic hydrolysis of shrimp waste for recovery of antioxidante activity rich protein isolate. **Journal of Food Science and Technology**, v.51, n.11, p.3199-3207, 2014.

STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products- a review. **Food Research International**, v.65, p.311-321, 2014.

SU, Q.; ROWLEY, K. G.; BALAZS, N. D. H. Carotenoids: separation methods applicable to biological samples. **Journal of ChromatographyB**, v.781, n.1-2,p.393-418, 2002.

TAKAHASHI, N. S.; TSUKAMOTO, R. Y.; TABATA, Y. A.; RIGOLINO, M. G. Truta salmonada: processo produtivo em constante aprimoramento no Brasil. **Panorama da Aquicultura**, v.18, n.105,p.28-33, 2008.

VANI, R.; STANLEY, S. A. Studies on the extraction of chitin and chitosan from different aquatic organisms. **Advanced Biotechnology**, v.12, n.12, 2013.

OBTENÇÃO DO EXTRATO DE ASTAXANTINA A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO SETE-BARBAS (*XIPHOPENAUS KROYERI*): ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS COM VISTAS A APLICAÇÃO NA COMUNIDADE PESQUEIRA DE PIRAMBU/SE

OBTAINMENT OF ASTAXANTIN EXTRACT FROM SHRIMP RESIDUES SETE-BARBAS (*Xiphopenaus kroyeri*): STUDY OF OPTIMAL CONDITIONS WITH A VIEW TO APPLICATION IN THE PIRAMBU/SE FISHING COMMUNITY

#### **RESUMO**

Os resíduos de camarão são uma excelente fonte de carotenóides naturais, principalmente astaxantina. Diante disso surgem estudos que apresentam métodos para extrair esse composto de forma mais sustentável objetivando um maior rendimento com o menor gasto energético possível. Uma destas alternativas é o uso de óleos vegetais como solventes no processo alcançando um bom rendimento e obtendo um extrato oleoso que pode ser usado na aquicultura como insumo na ração tanto como pigmento para os camarões cultivados como também servir como fonte energética. Neste trabalho, o objetivo foi apresentar as condições ótimas de tempo e temperatura na obtenção do extrato de astaxantina, um produto com alto valor agregado, a partir de resíduos de camarão provenientes do processo de beneficiamento do camarão realizado por marisqueiras do entreposto da região de Pirambu-SE, utilizando óleo de girassol como extrator, consistindo em um técnica de fácil manuseio pela comunidade pesqueira agregando valor ao resíduo do beneficiamento de camarão daquela região. As condições ideais apontadas pelo estudo para obter uma maior concentração do carotenóide encontra-se numa temperatura média de 70°C em aproximadamente 5 horas.

Palavras chave: carotenóides; sustentabilidade; marisqueiras.

#### **ABSTRACT**

Shrimp residues are an excellent source of natural carotenoids, especially astaxanthin. On this, there are studies that present methods to extract this compound in a more sustainable way aiming at a higher yield with the lowest possible energy expenditure. One of these alternatives is the use of vegetable oils as solvents in the process achieving a good yield and obtaining an oily extract that can be used in aquaculture as feed in the feed both as pigment for the cultivated prawns and also as an energy source. In this work, the objective was to present the optimal conditions of time and temperature in the extraction of astaxanthin extract, a product with high added value, from shrimp residues from shrimp processing carried out by shellfish from the warehouse of Pirambu region using sunflower oil as an extractor, consisting of a technique that is easy to handle by the fishing community, adding value to the shrimp processing residue of that region. The ideal conditions pointed out by the study to obtain a higher concentration of the carotenoid lies in an average temperature of 70 ° C in approximately 5 hours.

**Keywords**: carotenoids; sustainability; seafood processors.

# 1. INTRODUÇÃO

A produção de camarão no Brasil chegou a mais de 65 mil toneladas, segundo os últimos dados do Ministério da Pesca e Aquicultura (2011), dos quais quase metade são provenientes da pesca extrativa, sendo o nordeste detentor de 78% da produção. Em 2013 no estado de Sergipe, o principal recurso pesqueiro descarregado foi o camarão, com destaque para o sete barbas que teve produção estimada em torno de 945 toneladas, sendo deste total 315,53t produzidos no município de Pirambu (THOMÉ-SOUZA et al., 2014).

A captura do camarão de forma artesanal é considerada uma atividade essencial para o sustento de pequenas comunidades tradicionais pesqueiras nesta região, sendo muitas vezes a única fonte de renda para os pescadores e suas famílias. Após sua pesca ele é transportado para ser beneficiado (descascado) nos entrepostos por algumas mulheres do grupo, chamadas de marisqueiras, envolvidas neste processo muitas vezes para auxiliar seus maridos no acréscimo à renda familiar (SANTANA, 2014). Além disso, na área também existem algumas empresas beneficiadoras de pequeno e médio porte que acabam gerando uma enorme quantidade de resíduos constituído basicamente de cabeça, casca e cauda o que compõe entre 40-50% da matéria prima sendo um material rico em proteínas, lipídios, quitina e compostos bioativos como a astaxantina. Considera-se este último um composto de alto valor agregado muito requisitado nas indústrias alimentícia, farmacêutica, nutracêutica e de ração animal.

Na contramão deste desperdício, surgem pesquisas relacionadas aos desafios quanto ao desenvolvimento de novos processos de extração para obter produtos valiosos como a astaxantina a partir de fontes naturais aliado ao interesse em dar novas respostas a um dos principais desafios da sociedade moderna, a sustentabilidade, entendida como uma maneira racional de melhorar os processos produtivos de forma a minimizar o impacto ambiental (HERRERO e IBÁÑEZ, 2015).

A astaxantina utilizada na forma de pigmento ou antioxidante em processos produtivos são em sua maioria de origem sintética ou os métodos convencionais para obtenção da astaxantina natural utilizam-se muitas vezes de solventes orgânicos tóxicos apresentando diversas desvantagens relacionadas ao risco que apresentam à saúde humana, aos impactos ambientais derivados do descarte inadequado destes sem nenhum tipo de tratamento, além de serem técnicas trabalhosas e de elevado gasto energético. Diante disso, o desenvolvimento de processos rápidos,

seletivos, eficientes, sustentáveis e verdes (sem uso de solventes orgânicos tóxicos) que apresentem bom rendimento e custos mais baixos entram na pauta dos empresários das indústrias interessados no uso deste pigmento, bem como de cientistas multidisciplinares, afim de corresponder as expectativas do conceito de extração verde e/ou ecológica que encontra-se em evidência no mercado.

A extração com óleos vegetais comestíveis tem destaque neste sentido, pois pode cumprir quase todos os princípios definidos por Chemat et al. (2012) para ser considerado como processo verde, visto que são apontados como solventes ambientalmente amigáveis ao reduzirem o consumo de energia e produzirem extrato sem contaminantes. Além disso, o óleo desempenha um papel de barreira contrao xigênio e consequentemente retarda o tempo de oxidação e a degradaçãodo extrato de carotenóides (PU et al., 2010) apresentando-se também como fonte energética complementar na formulação de ração animal. O uso do óleo de girassol surge como uma boa alternativa para a recuperação de astaxantina, pois é um óleo de fácil acesso no mercado, além de possuir um preço razoável.

Ademais, alguns autores demonstram a eficiência do uso deste óleo na recuperação da astaxantina como no trabalho de Sachindra e Mahendrakar (2005) em que demonstraram que o maior rendimento obtido na extração do carotenóide astaxantina em resíduos de camarão foi por meio do uso de óleo de girassol refinado em comparação ao óleo de amendoim, óleo de gergelim, óleo de mostarda, óleo de soja, óleo de coco e óleo de farelo de arroz. Para Parjikolaei et al. (2017) os resultados obtidos na extração da astaxantina de resíduos de camarão podem ser otimizados caso seja utilizando como solvente o éster metílico do óleo de girassol, um solvente renovável, não tóxico e biodegradável que tem uma viscosidade menor.

A problemática de propor um processo simples de extração de bioativo de resíduos recai na determinação dos parâmetros que regem a dinâmica do processo. Na extração de astaxantina a partir de resíduos de camarão utilizando óleo vegetal (girassol) por marisqueiras é necessário essa definição para compor um procedimento de fácil entendimento e execução pelos beneficiadores para que o extrato tenha o bioativo desejado, no caso da astaxantina, sendo sua obtenção rápida e com consumo mínimo de energia.

Na definição desses parâmetros a avaliação estatística é uma ferramenta poderosa na análise dos dados obtidos nos experimentos conduzidos com o objetivo de obter as condições

ideais associadas ao melhor rendimento do produto que se pretende obter, nesse aspecto os planejamentos experimentais auxiliam nessa avaliação fornecendo modelos representativos do processo em estudo relacionados diretamente a definição dos níveis dos parâmetros em estudo.

O objetivo deste trabalho foi apresentar as condições ótimas de tempo e temperatura na obtenção do extrato de astaxantina, um produto com alto valor agregado, a partir de resíduos de camarão provenientes do processo de beneficiamento do camarão realizado por marisqueiras do entreposto da região de Pirambu-SE, utilizando óleo de girassol como extrator, consistindo em um técnica de fácil manuseio pela comunidade pesqueira agregando valor ao resíduo do beneficiamento de camarão daquela região.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

## 2.1. Preparação dos resíduos de camarão

Resíduos do beneficiamento do camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) composta de cabeça, cauda e carapaça foram coletadas no entreposto de pescado município de Pirambu, SE. Estes resíduos foram transportados para o Laboratório de Biotecnologia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe acondicionados em caixa térmica com gelo, logo após lavados e em seguida moidos em aparelho mixer comercial.

#### 2.2. Extração da astaxantina

Foi utilizado o método modificado de Chen e Meyers (1982) para extração do carotenóide astaxantina usando óleo de girassol comercial como solvente. Em que dez gramas de resíduo homogeneizado foi misturado com 20mL de óleo e aquecido em banho-maria a diferentes temperaturas durante um período de tempo determinado. Logo em seguida essa mistura foi filtrada utilizando um tecido tipo musseline, o filtrado obtido foi centrifugado a 3000g durante 10minutos. A camada pigmentada de óleo a partir do sobrenadante foi separada utilizando um

funil de separação e o volume de óleo recuperado pigmentado foi anotado. O conteúdo de carotenóide diluído em óleo de girassolfoi medido em espectrofotômetro Kasuaki modelo II-226 em  $\lambda_{máx}(487nm)$  para a astaxantina de acordo o método prescrito por Sachindra e Mahendrakar (2005). A concentração de astaxantina obtida expressa em  $\mu g.g^{-1}$  de resíduo de camarão foi calculada pela Equação 2 abaixo:

$$Astaxantina(\mu g. g^{-1}deresiduo) = \frac{AxVxDx10^6}{100xPxE}$$
 (2)

Em que, A = absorbância em  $\Lambda_{m\acute{a}x}$ , V = volume de óleo pigmentado recuperado, D = fator de diluição, P = peso de resíduos em gramas e E = coeficiente de extinção do óleo utilizado.

#### 2.3. Análise estatística

Nesse estudo foi aplicado um planejamento fatorial simples  $2^2$  com duas variáveis independentes, tempo ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) de extração incluindo três pontos centrais, tendo como variável dependente a concentração astaxantina, seguido de uma avaliação com pontos rotacionais usando o delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$  definido pelo software STATISTICA (Statsoft. Inc, 1999) cuja matriz codificada está apresentada na Tabela 2. Os limites inferiores e superiores das variáveis independentes temperatura e tempo mostrados foram definidos com base nos estudos de Sachindra e Mahendrakar (2005), Handayani et al. (2008), Parjikolaei et al. (2015) e Pu et al. (2010).

**Tabela 2** -Delineamento composto central rotacional 2<sup>2</sup> utilizando óleo de girassol para extração de astaxantina (variável dependente).

Fatores	Códigos	Níveis					
		-1,414	-1	0	+1	+1,414	
Tempo (h)	$X_1$	2,75	4,00	7,00	10,00	11,24	
Temperatura (°C)	$X_2$	65,85	70,00	80,00	90,00	94,14	

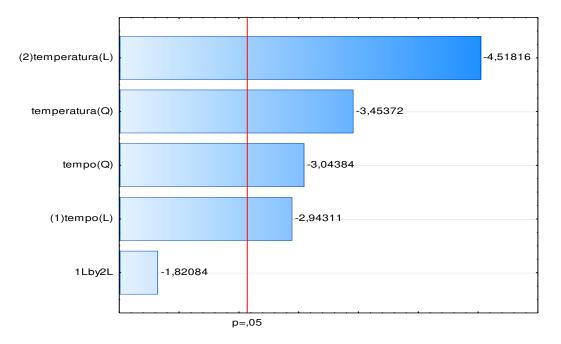
O modelo de representativo do estudo envolvendo as interações entre os parâmetros para o tempo  $(X_1)$  e temperatura  $(X_2)$  foi o de segundo ordem expresso de forma geral pela Equação 3 abaixo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon$$
 (3)

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No Gráfico de Pareto (Figura 11) obtido por meio da análise de variância realizada a partir do delineamento experimental proposto observou-se que as duas variáveis do processo, tempo  $(X_1)$  ( $p \le 0.05$ ) e temperatura de aquecimento  $(X_2)$  ( $p \le 0.05$ ) apresentaram efeito significativo quanto ao rendimento na extração de astaxantina, sendo a temperatura o fator mais relevante. Entretanto a interação entre elas ( $p \le 0.05$ ) não apresentou nenhum efeito significativo.

**Figura 11-** Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina (Y) em função do tempo  $(X_1)$ , e temperatura  $(X_2)$  de extração e sua interações.



<sup>\* (</sup>L): linear - (Q): quadrático

O modelo gerado pela avaliação estatística em função do delineamento experimental está representado pela Equação 3 abaixo e indica que o rendimento de extração do carotenóide (astaxantina) é influenciado principalmente pelos parâmetros lineares para o tempo  $(X_1)$  e temperatura  $(X_2)$ , os efeitos quadráticos ajustam a curvatura do modelo com maior influência para o parâmetro tempo cujo coeficiente de regressão assume o valor de -0,237, o coeficiente de regressão associado a interação entre os parâmetros com valor de -0,051 também interfere pouco no rendimento, mesmo assim propicia o ajuste do modelo na predição dos valores de rendimento de astaxantina na faixa de tempo (2,74h a 11,24h) e temperatura  $(65,95^{\circ}C$  a  $94,14^{\circ}C)$ .

$$Y = -151,423 + (6,79X_1) + (3,964X_2) + (-0,237X_1^2) + (-0,024X_2^2) + (-0,051X_1*X_2) \quad (3)$$

O modelo apresentado (Equação 3), permitiu a predição de valores que quando comparados com os valores obtidos experimentalmente nos ensaios correspondentes indicam que a correlação entre eles é elevada com  $r^2 = 0.901$ . A Tabela 3 ilustra essa comparação validando o modelo encontrado nas condições avaliados neste estudo.

Tabela 3 - Valores observados e previstos do rendimento de astaxantina extraída em óleo de girassol.

Corrida	$X_1$	$X_2$	Y- observado	Y- previsto	
$n^{\circ}$					
1	-1 (4)	-1 (70)	18,46	16,54	
2	-1 (4)	+1 (90)	14,96	14,25	
3	+1 (10)	-1 (70)	15,71	16,11	
4	+1 (10)	+1(90)	6,14	7,75	
5	1,4142 (2,75)	0(80)	14,61	16,40	
6	+1,4142 (11,24)	0 (80)	12,98	11,49	
7	0 (7)	-1,4142 (65,86)	16,13	17,14	
8	0 (7)	+1,4142 (94,14)	10,31	9,61	
9	0 (7)	0(80)	18,36	18,22	
10	0 (7)	0(80)	18,07	18,22	
11	0 (7)	0(80)	18,23	18,22	

Valores em parênteses indicam nível real /  $X_1$ : tempo de aquecimento, hora /  $X_2$ : temperatura deaquecimento, °C / Y: rendimento de astaxantina,  $\mu g.g^{-1}$  de resíduo.

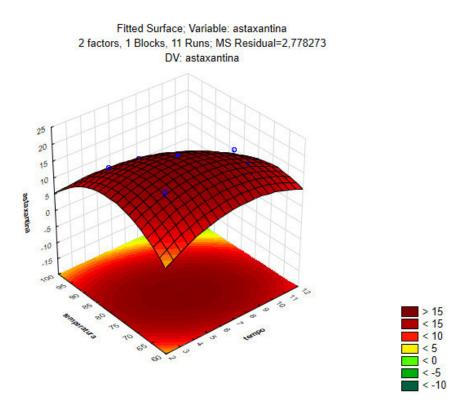
Na busca pela otimização do processo de extração, os gráficos de superfície de resposta (Figuras 12 e 13) obtidos indicam o efeito das duas variáveis independentes na variável dependente, ou seja, a influência do tempo e temperatura no rendimento de astaxantina extraída dos resíduos de camarão utilizando óleo de girassol. Por meio da superfície encontrada observase que o rendimento de astaxantina aumenta à medida que a temperatura alcança valores entre 70°C e 80°C, acima disso o rendimento diminui, enquanto, em relação ao tempo, a taxa de aumento do rendimento de astaxantina encontra-se no período entre 5 e 8 horas.

O valor máximo de extrato de astaxantina alcançado no experimento foi de 18,43μg.g<sup>-1</sup> resíduo com as condições avaliadas de tempo 4 horas e temperatura correspondente a 70°C, sendo que os valores críticos calculados pelo Statistica indicaram os pontos que levam ao máximo do rendimento de astaxantina (20,06μg.g<sup>-1</sup>) correspondendo a um tempo de 5,54h e uma temperatura de 73,61°C.

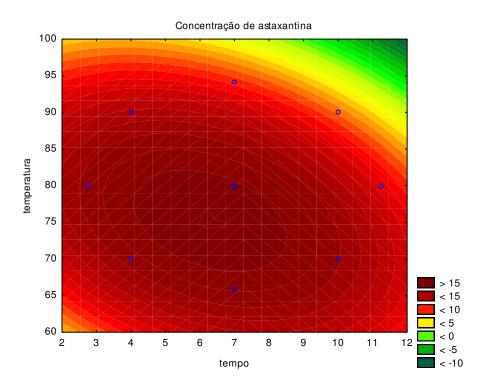
Resultados semelhantes foram encontrados por Sachindra e Mahendrakar (2005), em que exibem as condições ótimas em temperatura de 70°C e tempo de 150 minutos numa proporção de óleo/resíduo 2:1 para extração de carotenóides utilizando óleo de girassol como solvente, alcançando uma média de 27,5µg.g<sup>-1</sup> de astaxantina, constatando também que em temperaturas mais elevadas (acima de 70°C) o carotenóide começa a ser degradado.

Os resultados diversos observados quanto a quantidade de astaxantina extraída de resíduos do camarão podem ser explicados pelas alterações do nível deste carotenóide no crustáceo a depender das condições aos quais foram expostos em relação ao seu habitat o que acaba influenciando a sua dieta, além de variar em relação a espécie.

**Figura 12** - Gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração.

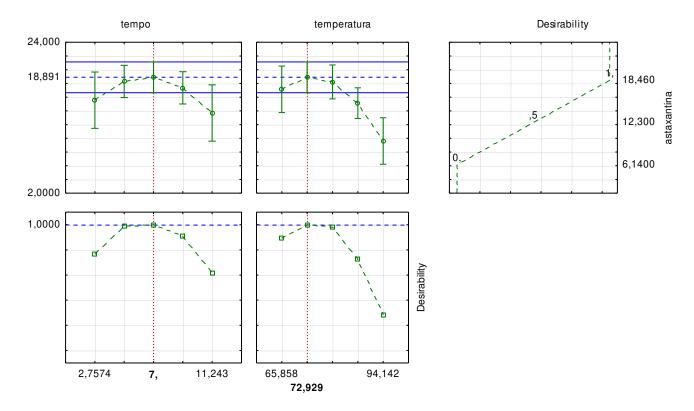


**Figura 13** - Curvas de nível do gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração.



O perfil que relaciona o nível desejável de 1 (numa escala entre 0 e 1) para o melhor rendimento de astaxantina, neste estudo (Figura 14), aponta uma temperatura ótima de 72,9°C, valores acima desse limite influenciam de forma negativa na concentração de astaxantina obtida no extrato oleoso, além do fato de que essa é a temperatura limite para degradação da astaxantina de acordo com Sachindra e Mahendrakar (2005). Com relação ao tempo para obter o melhor rendimento, o valor máximo indicado foi de 7 horas no entanto o tempo aproximado de 5 horas não influencia na concentração do carotenoide, podendo ser utilizado na obtenção do extrato.

**Figura 14** - Perfis para o rendimento predito de astaxantina e o nível desejável dos fatores tempo e temperatura para extração ótima de astaxantina no óleo de girassol.



# 4. CONCLUSÃO

As condições otimizadas para a extração de astaxantina de resíduos de camarão utilizando o óleo de girassol como solvente foram alcançadas numa relação óleo/resíduo de 2:1, aquecendose a mistura a temperaturas próximas a 70°C durante o período de aproximadamente 5 horas.

Estas condições tornaram válida a possibilidade de proporcionar aos membros da comunidade pesqueira que se utilizam da atividade de mariscagem uma opção viável de agregar valor ao resíduos que geralmente são descartados de forma irregular após o processamento do camarão. Portanto, conclui-se que a ideia principal do estudo de tornar mais simples possível o método de obtenção da astaxantina com vista a sua obtenção de forma prática, barata, sustentável e eficiente em pequena e média escala foi alcançado. Entretanto, para extrações em grande escala sugere-se que o óleo pigmentado obtido seja desidratado usando um agente de secagem para melhorar a estabilidade durante o armazenamento.

## 5. REFERÊNCIAS

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando** *Statistica*. Epapers serviços editoriais, Rio de janeiro, 2003. 260p.

CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; CRAVOTTO, G. Green extraction of natural products: conceptand principles. **International Journal Molecular Science**, v. 13, 2012.

CHEN, H. M.; MEYERS, S.P. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. **Journal of Food Science**, v.47, p.892–896, 1982.

HANDAYANI, A. D.; SUTRISNO, N. I.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: Studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 4414–4419, 2008.

HERRERO, M.;IBÁÑEZ, E. Green processes and sustainability: An overview on the extraction of high added-value products from seaweeds and microalgae. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 211–216, 2015.

MPA - Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura**, Brasília, 2011.

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

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

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

SANTANA, C. G. As percepções ambientais de pescadores e marisqueiras a cerca da divisão sexual de trabalho na pesca em Pirambu/SE.**Revista Ambivalências**, v.2, n.3, p. 86 – 105, 2014.

THOMÉ-SOUZA, M. J. F. Estatística pesqueira da costa do Estado de Sergipe e Extremo Norte da Bahia 2013 / Mario J. F. Thomé-Souza ... [et al.]. – São Cristóvão: Editora UFS, 2014. 108 p.

AVALIAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA COMO SOLVENTE NA EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA EM RESÍDUOS DE CAMARÃO SETE BARBAS (XIPHOPERNAEUS KROYERI): DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO

EVALUATION OF CASTOR OIL AS A SOLVENT IN THE EXTRACTION OF ASTAXANTIN IN SHRIMP RESIDUES SETE BARBAS (Xiphopernaeus kroyeri): DETERMINATION OF PARAMETERS OF THE PROCESS

#### **RESUMO**

Diante da possibilidade de aproveitamento de resíduos ricos em compostos bioativos como a astaxantina aliado a técnicas para extração desta de forma simples e sustentável do ponto de vista econômico, social e ambiental foi proposto neste estudo a utilização de resíduos de camarão, advindos do entreposto de pesca do município de Pirambu-SE, como matéria prima para extração desse carotenóide de alto valor comercial sugerindo uma alternativa ao complemento na renda para os atores sociais da comunidade pesqueira da região que dependem economicamente do processo de mariscagem. Para isso foi realizada uma técnica de extração da astaxantina do camarão utilizando um solvente nunca antes exploradopara este fim, o óleo de mamona, obtido da semente de uma planta de fácil acesso e adaptação no nordeste brasileiro. O cálculo do rendimento da astaxantina por meio desta nova opção só foi possível graças a investigação do coeficiente de extinção do carotenóide para este óleo específico. A pesquisa indicou as melhores condições para otimização da técnica de extração apontadas estatisticamente por meio de superfície de resposta, chegando a um rendimento máximo de extrato de 14,22µg.g<sup>-1</sup> resíduo na temperatura de 80°C no período de 10 horas.

Palavras-chave: mamoeiro; carotenóides; mariscagem; coeficiente de extinção.

## **ABSTRACT**

In view of the possibility of using residues rich in bioactive compounds such as astaxanthin combined with techniques for extracting it in a simple and sustainable manner from an economic, social and environmental point of view, the use of shrimp residues from the fishery depot was proposed in this study of the city of Pirambu-SE, as raw material for extraction of this carotenoid of high commercial value suggesting an alternative to the complement in the income for the social actors of the fishing community of the region that depend economically on the shellfish process. For this, a technique of extracting the astaxanthin from the shrimp was carried out using a solvent never before explored for this purpose, the castor oil obtained from the seed of a plant of easy access and adaptation in the Brazilian northeast. The calculation of the astaxanthin yield through this new option was only possible thanks to the investigation of the extinction coefficient of the carotenoid for this specific oil. The research indicated the best conditions for optimization of the extraction technique statistically indicated by means of response surface, reaching a maximum extract yield of 14.22  $\mu$ g.g-1 residue at the temperature of 80 ° C over the 10-hour period. **Keywords**: castor plant; carotenoids; shellfish process; extinction coefficient.

# 1. INTRODUÇÃO

Os carotenóides como a astaxantina despertam interesse de pesquisadores em áreas multidisciplinares devido as diversas funções que exercem tanto relacionadas a saúde humana, como também nas áreas de alimentos, farmacêutica e de ração animal. Na indústria de alimentos essa importância está relacionada a sua utilidade como corante com o objetivo de repor a cor de alguns alimentos que é perdida durante o processamento e armazenamento (AKSU e EREN, 2007), também são considerados potenciais antioxidantes atuando na prevenção da oxidação dos constituintes dos alimentos, principalmente aqueles ricos em gordura (BREWER, 2011). Na área farmacêutica sua funcionalidade é explorada na forma de suplemento alimentar baseado em estudos recentes que apontam seu benefício à saúde por apresentarem atividades biológicas importantes com efeitos anticarcinogênico, imunomodulador, antioxidante epreventivos à doenças cardiovasculares (HUSSEIN et. al., 2006; GUERIN et al., 2003). Na indústria de ração animal a astaxantina é utilizada como pigmento, principalmente de salmão e camarões cultivados que só adquirem a coloração característica vermelho-alaranjado por meio da dieta (HIGUERA-CIAPARA et al., 2006).

Geralmente, os carotenóides utilizados industrialmente são de origem sintética obtidos por via química ou pela extração por solventes orgânicos. Porém, a crescente preocupação e acesso à informação da população de um modo geral em relação ao uso de aditivos químicos e seus malefícios ao organismo desperta o interesse em pesquisas no sentido de evidenciar técnicas de obtenção natural, seja por meio de processos biotecnológicos ou pela utilização de solventes considerados verdes. Além disso, os métodos originais de obtenção deste composto podem ser apontados como não sustentáveis por serem dispendiosos do ponto de vista energético e financeiro, além de ambientalmente agressivos devido o descarte de solventes tóxicos.

Processos de extração que podem ser consideradas sustentáveis do ponto de vista produtivo devem ser fundamentadas em técnicas simples em que os resíduos gerados recolhidos sejam aproveitados utilizando o mínimo possível de energia além de não sobrecarregar o ambiente com nenhum descarte de qualquer outro tipo de resíduo. Capra (1996) faz uma crítica as comunidades humanas em relação aos sistemas industriais produtivos quando declara que um dos principais desacordos entre a economia e a ecologia deriva do fato de que a natureza é

cíclica, enquanto que nossos sistemas industriais são lineares, em que as atividades comerciais extraem recursos, transformam em produtos e em resíduos e vendem os produtos para os consumidores, que descartam ainda mais resíduos depois de ter consumido os produtos. O mesmo indica que os padrões sustentáveis de produção e de consumo precisam ser cíclicos, imitando os processos cíclicos da natureza e para conseguir esses padrões precisa replanejar num nível fundamental as atividades comerciais e nossa economia.

Uma das fontes naturais de astaxantina com potencial para exploração é o camarão estando presente em maior quantidade nas partes que geralmente são descartadas após seu processamento como a carapaça, cabeça e cauda. No estado de Sergipe, o município de Pirambu se destaca como um dos maiores produtores de camarão e sua comercialização e beneficiamento compõem uma principais bases da sua economia. Entretanto, o camarão beneficiado no entreposto, bem como em pequenas empresas são comercializados em sua forma *in natura* ou na forma de filé e seus rejeitos despejados no leito do rio Japaratuba que banha a cidade.

Na extração de astaxantina são utilizadas várias técnicas que buscam reduzir custos e causar menos impactos ao meio ambiente, dentre eles o emprego de processos biotecnológicos como biocatálise e biotransformação com enzimas e micro-organismos (MAO et al., 2017; GILDBERG e STENBERG, 2001; SILA et al., 2012; HOLANDA e NETO, 2006; ARMENTA-LÓPEZ et al., 2002); aplicação de fluídos supercríticos como o CO<sub>2</sub> (MEZZOMO et al., 2013; MEIRELES, 2003; SANCHEZ-CAMARGO et al., 2011) e alta pressão (HERRERO et al., 2015; STRATI e OREOPOULOU, 2014), além do usode óleos vegetais como solventes que tem sido amplamente estudado por diversos autores, a exemplo dos óleos de girassol, amendoim, gergelim, mostarda, soja, coco, farelo de arroz (SACHINDRA e MAHENDRAKAR, 2005); óleo de linhaça (HANDAYANI et al., 2008) e óleo de palma (PU et al., 2010).

Entretanto, alguns aspectos característicos dos óleos são necessários para avaliação do rendimento de astaxantina extraída, como a obtenção do coeficiente de extinção tido como parâmetro essencial para avaliação do potencial extrator de um óleo vegetal. Um carotenóide isolado pode ser identificado pelas posiçõesdos máximos de absorção (λmáx) e suas características espectrais, descrito por coeficiente de extinção sendo os espectros de absorção de carotenóides reconhecidos como dependendo dos grupos funcionais do cromóforo de polietileno, bem como sobre o solvente particularusado (GOODWIN, 1976; CHEN e MEYERS, 1984). A

literatura não reporta valores do coeficiente de extinção específico da astaxantina em alguns óleos, como para o óleo de mamona, o que inviabilizaria sua utilização em estudos na extração deste carotenóide, sobretudo, existe um método que permite o cálculo para sua descoberta como é apresentado neste estudo.

A alternativa proposta na pesquisa aqui relatada é a de aliar a necessidade de dar um destino a resíduos com alta carga orgânica e rico do ponto de vista biológico na obtenção de um carotenóide com alto valor comercial como a astaxantina. Para isso é sugerido a opção de uma nova técnica de extração utilizando um óleo obtido da semente da mamoneira, uma planta oleaginosa resistente que necessita de pouco uso de agrotóxico e se adapta perfeitamente as zonas semiáridas, sendo uma cultura de elevado valor sócio-econômico para o nordeste apresentando-se como uma fonte de renda alternativa para pequenos produtores com mão-de-obra familiar (BELTRÃO, 2004; FERNANDES NETO et al., 2008).

O óleo da mamona, também conhecido como óleo de rícino, tem inúmeras aplicações, cita-se entre elas a fabricação de tintas, vernizes e isolantes, uso como lubrificante na aeronáutica, além de se constituir como base na manufatura de alguns cosméticos, drogas farmacêuticas e produtos alimentares. É um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura, apresentando também boa estabilidade a oxidação (COSTA et al., 2004; SAVY FILHO et al., 1999).

Estudos realizados pela EMBRAPA (BELTRÃO et al., 2007) ressaltam ainda a importância da cultura da mamona na minimização dos impactos ambientais em comparação a outras oleaginosas em relação a mitigação à mudanças climáticas comprovando sua elevada capacidade de captar dióxido de carbono do ar via fotossíntese podendo chegar a mais de 35t de CO<sub>2</sub>/hectare para a fitomassa total (1g de fitomassa = 1,5g de dióxido de carbono = 0,4g de carbono = 17 KJ = 3,4 cal de energia), contribuindo de forma relevante para o combate ao efeito estufa.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

## 2.1. Preparação dos resíduos de camarão

Resíduos do beneficiamento do camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) composta de cabeça, cauda e carapaça foram coletadas no entreposto de pescado município de Pirambu, SE. Estes resíduos foram transportados para o Laboratório de Biotecnologia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe acondicionados em caixa térmica com gelo, logo após lavados e em seguida moidos em aparelho mixer comercial.

#### 2.2. Extração da astaxantina dos resíduos de camarão

Foi utilizado o método modificado de Chen e Meyers (1982) para extração do carotenóide astaxantina usando óleo de mamona comercial como solvente. Em que dez gramas de resíduo homogeneizado foi misturado com 20mL de óleo e aquecido em banho-maria a diferentes temperaturas durante um período de tempo determinado. Logo em seguida essa mistura foi filtrada utilizando um tecido tipo musseline e esse filtrado obtido centrifugado a 3000g durante 10 minutos. A camada pigmentada de óleo a partir do sobrenadante foi separada utilizando um funil de separação e o volume de óleo recuperado pigmentado foi anotado.

#### 2.3. Rendimento de astaxantina no óleo pigmentado

O conteúdo de carotenóidediluído em óleo de mamona foi medido em espectrofotômetro Kasuaki modelo II-226 em  $\Lambda_{m\acute{a}x}$  para a astaxantina de acordo o resultado obtido pelo método prescrito por Sachindra e Mahendrakar (2005) e a concentração de astaxantina obtida em  $\mu g/g$  resíduo foi calculada pela Equação 4 abaixo:

$$Astaxantina(\mu g. g^{-1}deresiduo) = \frac{A \times V \times D \times 10^6}{100 \times P \times E}$$
 (4)

Em que, A = absorbância em  $\Lambda_{máx}$ , V = volume de óleo pigmentado recuperado, D = fator de diluição, P = peso de resíduos em gramas e E = coeficiente de extinção do óleo.

## 2.4. Determinação de coeficiente de extinção

Por ser inédito um experimento utilizando o óleo de mamona como solvente para extração de astaxantina, a absorção máxima ( $\Lambda_{\text{máx}}$ ) e o coeficiente de extinção ( $E_{1cm}^{1\%}$ ) da astaxantina padrão em óleo de mamona teve que ser determinado. Para isso foi utilizado o método de Sachindra e Mahendrakar (2005), em que vinte e cinco microgramas de astaxantina em pó pura 100% Haematococcus Pluviali (SHAANXI UNDERSUN BIOMEDTECH) foi dissolvida em 5 mL de óleo de mamona vegetal (QUIMISUL) e seus espectros de absorção foram determinados nos comprimentos de onda entre 400 e 600nm em espectrofotômetro de varredura (HACK, modelo DR-500) utilizando uma cubeta de quartzo de 1x10-2m de comprimento. O coeficiente de extinção da astaxantina específico para óleo de mamona foi calculado pela medição da densidade óptica no  $\Lambda_{\text{máx}}$  e de acordo a Equação 5 de Goodwin (1976) representada abaixo:

$$E_{1cm}^{1\%} = {}^{A \times Y} / {}_{100 \times X} \tag{5}$$

Em que A = absorbânciaem  $\Lambda_{m\acute{a}x}$ , X = quantidade total (g) de pigmento utilizado e Y = volume total (mL) de solvente utilizado para dissolver o pigmento.

## 2.5. Teste de extração da astaxantina em resíduo de camarão-sete-barbas

Uma vez definidos os coefiecientes de extinção e os valores de absorbância máximo para o óleo de mamona, foram conduzidos experimentos para extração de astaxantina a partir de resíduos de camarão, considerando parâmetros como temperatura e tempo e análises complementares avaliando a agitação com valores de temperatura e tempo fixos.

Na avaliação estatística desse estudo foi aplicado um planejamento fatorial simples  $2^2$  com duas variáveis independentes, tempo  $(X_1)$  e temperatura  $(X_2)$  de extração incluindo três pontos centrais, tendo como variável dependente a concentração astaxantina, seguido de uma avaliação com pontos rotacionais usando o delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$ 

definido pelo software STATISTICA (Statsoft. Inc, 1999) cuja matriz codificada está apresentada na Tabela 4. Os limites inferiores e superiores das variáveis independentes temperatura e tempo mostrados foram definidos com base nos estudos de Sachindra e Mahendrakar (2005), Handayani et al. (2008), Parjikolaei et al. (2015) e Pu et al. (2010).

 $\textbf{Tabela 4-} \textbf{Delineamento composto central rotacional } 2^2 \text{ utilizando óleo de mamona para extração de astaxantina (variável dependente)}.$ 

Fatores	Códigos	Niveis					
		-1,414	-1	0	+1	+1,414	
Tempo (h)	$X_1$	7,17	8,00	10,00	12,00	12,83	
Temperatura (°C)	$X_2$	65,86	70,00	80,00	90,00	94,14	

O modelo de representativo do estudo envolvendo as interações entre os parâmetros para o tempo  $(X_1)$  e temperatura  $(X_2)$  foi o de segundo ordem expresso de forma geral pela Equação 6 abaixo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon$$
 (6)

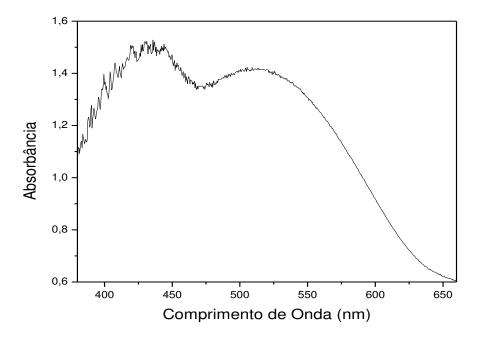
#### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 3.1. Absorção máxima e coeficiente de extinção da astaxantina padrão em óleo de mamona

Na Figura 15 está representada a curva resultante da varredura para a determinação da absorbância máxima ( $\Lambda_{máx}$ ) de astaxantina padrão que foi identificada no comprimento de onda de 435,8nm e o coeficiente de extinção do óleo de mamona encontrado ficou em 3056. Chen e Meyers (1984) relataram que a astaxantina possui um coeficiente de extinção de 2155 em óleo de soja refinado a 485nm e indicou que esses valores dependem do nível de refinação e grau de pureza do óleo. No estudo de Sachindra e Mahendrakar (2005) o coeficiente de extinção do óleo

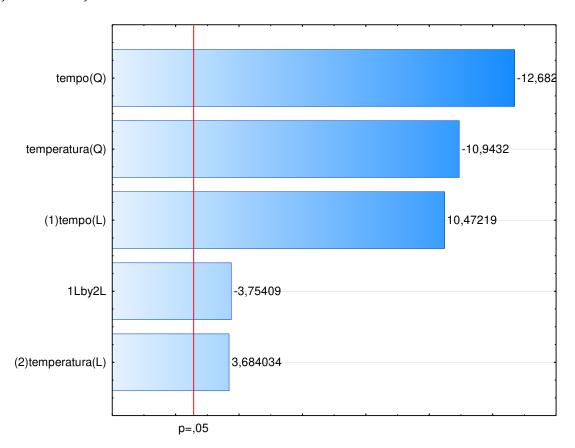
de soja ficou em 2145 para astaxantina a 487nm e o coeficiente de extinção mais elevado foi o do óleo de amendoim 2440 na absorção máxima de astaxantina a 487nm.

Figura 15 - Curva da varredura para determinação do  $\lambda_{max}$  da amostra padrão de astaxantina em óleo de mamona.



## 3.2. Rendimento de astaxantina no óleo de mamona pigmentado

O Gráfico de Pareto (Figura 16) obtido por meio da análise de variância realizada a partir do delineamento experimental proposto indica que as duas variáveis do processo, tempo  $(X_1)(p \le 0,05)$  e temperatura de aquecimento  $(X_2)$   $(p \le 0,05)$  apresentaram efeito significativo quanto ao rendimento na extração de astaxantina. O tempo se apresentou como o fator mais relevante no estudo e a interação entre os dois fatores também apresentou efeito significativo  $(p \le 0,05)$  no rendimento da extração da astaxantina nas condições testadas.



**Figura 16** - Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina (Y) em função do tempo  $(X_1)$  e temperatura  $(X_2)$  de extração e sua interações.

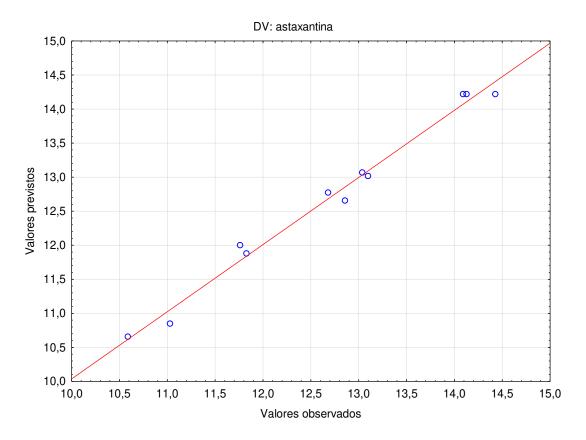
\*(L): linear - (Q): quadrático

O modelo gerado pela avaliação estatística em função do delineamento experimental está representado pela Equação 7 abaixo e indica que o rendimento de extração do carotenóide (astaxantina) é influenciado pelos parâmetros lineares para o tempo (X<sub>1</sub>) e temperatura (X<sub>2</sub>). Os efeitos quadráticos ajustam a curvatura do modelo com maior influência para o parâmetro tempo cujo coeficiente de regressão assume o valor de -0,283, no entanto o termo quadrático para a temperatura apresentou o valor de -0,0098 indicando que há pouca influência nos valores extraídos. O coeficiente de regressão associado a interação entre os parâmetros com valor de -0,019 também interfere pouco no rendimento, mesmo assim propiciam o ajuste do modelo na predição dos valores de rendimento de astaxantina na faixa de tempo (7,17h a 12,83h) e temperatura (65,96°C a 94,14°C)

$$Y = -98,479 + (7,63X_1) + (1,787X_2) + (-0,283X_1^2) + (-0,0098X_2^2) + (-0,019X_1*X_2) \tag{7}$$

O modelo apresentado (Equação 7), permitiu a predição de valores que quando comparados com os valores obtidos experimentalmente nos ensaios correspondentes indicam que a correlação entre eles é elevada com  $r^2 = 0.986$ . A Figura 17 ilustra essa comparação, demonstrando o quão próximos ficaram os valores observados dos previstos validando o modelo encontrado nas condições avaliados neste estudo.

**Figura 17 -** Representação gráfica dos valores observados e previstos estatisticamente em relação ao rendimento de astaxantina extraída com óleo de mamona.



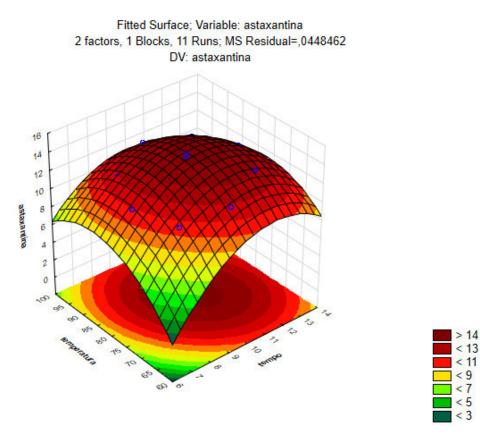
## 3.3. Otimização de condições para extração de astaxantina em óleo de mamona

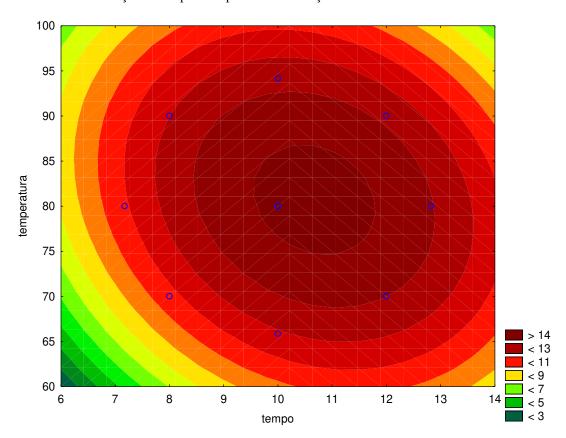
Os gráficos de superfície de resposta (Figuras 18 e 19) obtidos no estudo de otimização do processo de obtenção da astaxantina utilizando óleo de mamona como solvente indicam o efeito das duas variáveis independentes na variável dependente, ou seja, a influência do tempo e

temperatura no seu rendimento. A otimização do processo é indicada pelo topo da superfície em que nível de astaxantina chega ao seu máximo na temperatura de 80°C com o tempo de 10 horas, alcançando o valor de 14,22µg.g<sup>-1</sup> resíduo, aproximando-se, portanto, dos valores críticos calculados pelo Statistica que indicaram os pontos que levam ao máximo do rendimento de astaxantina (14,54µg.g<sup>-1</sup>) em um tempo de 10,86h e uma temperatura de 80,06°C.

Em pesquisas realizadas por Sachindra e Mahendrakar (2005) valores próximos de extração de astaxantina utilizando óleo de mostarda ficaram próximas ao encontrado no estudo em questão, chegando a um valor de 16,1µg.g<sup>-1</sup>. Uma das possíveis causas de uma extração mais baixa seria a alta viscosidade do óleo de mamona que na temperatura de 20°C fica em 992mPa.s e a medida que a temperatura aumenta chega a um nível de 25,6mPa.s a 80°C (CONCEIÇÃO et al., 2005), aproximando-se mais de outros óleos vegetais como o de girassol que apresenta viscosidade de 12,6 mPa.s a 70°C (BROCK et al., 2008).

**Figura 18** - Gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração.





**Figura 19** - Curvas de nível do gráfico de superfície de resposta para o rendimento de astaxantina a partir de resíduos de camarão em função do tempo e temperatura de extração.

O perfil que relaciona o nível desejável de 1 (numa escala entre 0 e 1) para o melhor rendimento de astaxantina, neste estudo (Figura 20), aponta uma temperatura ótima de 80°C, valores acima desse limite influenciam de forma negativa na concentração de astaxantina obtida no extrato oleoso. Em relação ao tempo para obter o melhor rendimento, o valor máximo indicado foi de 10 horas, sendo mantido até o período aproximado de 11 horas. Os valores reais alcançados no experimento comprovaram a eficácia destas condições para a otimização do processo de extração de astaxantina chegando ao seu nível máximo.

Desirability tempo temperatura 15,500 14,430 14,217 astaxantina 12,510 10,590 9,5000 ,94444 Desirability 7,1716 12,828 65,858 94,142 10,

**Figura 20** - Perfis para o rendimento predito de astaxantina e o nível desejável dos fatores tempo e temperatura para extração ótima de astaxantina no óleo de mamona.

## 4. CONCLUSÃO

Os valores de comprimento de onda ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) e coeficiente de extinção específico (E) para o óleo de mamona foram de 435,8nm e 3056, respectivamente. A pesquisa destes parâmetros possibilitou o cálculo do rendimento da astaxantina por meio do uso desse novo solvente, propondo uma alternativa na exploração deste carotenóide.

A otimização do processo de extração de astaxantina dos resíduos de camarão sete-barbas utilizando óleo de mamona resultaram em valores de 14,22µg.g<sup>-1</sup>, no tempo de 10 horas e temperatura 80°C. Portanto, a utilização destes resíduos para obtenção do extrato de astaxantina

empregando óleo de mamona como solvente desponta como uma boa opção ao desperdício deste na obtenção de um composto de alto valor agregado tornando-se também uma possibilidade de incremento na renda para os trabalhadores que dependem da pesca ou beneficiamento, além de contribuir com a mitigação dos danos ambientais causados pelo descarte incorreto deste material com alta carga orgânica.

#### 5. REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; EREN, A.T. Production of carotenoids by isolated yeast of *Rhodotorula glutinis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, p. 107-113, 2007.

ARMENTA-LÓPEZ, R.; GUERRERO, L. I.; HUERTA, S. Astaxanthin extraction from shrimp waste by lactic fermentation and enzymatic hydrolysis of the caroteno protein complexis. **Journal of Food Science**, n.67, p.1002- 1006, 2002.

BELTRÃO, N. E. M.; CARDOSO, G. D.; DO VALE, L. S. **Balanço Energético e "Seqüestro" de Carbono em Culturas Oleaginosas**. Embrapa Algodão Documentos, Campina Grande, 20p., 2007.

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, p. 211-247, 2011.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEVSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DE OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 564-570,2008.

CAPRA, F. A teia da Vida: Uma nova compreensão científica dos sistemas vivos. 11 ed. SP: Editora Cultrix, 1996.

CHEN, H. M.; MEYERS, S.P. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. **Journal of Food Science**, v.47, p.892–896, 1982.

CHEN, H. M.; MEYERS, S. P. A rapid quantitative method for determination of astaxanthin pigment concentration in oil extracts. **JAOCS**, v. 61, n. 6, 1984.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES JR, V. J. SOUZA, A. G.Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ABRANTES, T. A. S. Effects from the castor oil on silica-filled natural rubber compounds. **Polímeros**, v.14, n.1, p.46-50, 2004.

FERNANDES NETO, S., ABREU, B. S., BARACUHY NETO, MOURA, G. de, ARAÚJO, P. S., BARACUHY & J. G. V. 2008. Impacto ambiental – agroindústria processadora de óleo de mamona/PB. **Ciência e Natura**,v. 30, p. 141-154.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8 - 9, p. 809 - 812, 2001.

GOODWIN, T. W. Chemistry and biochemistry of plant pigments. Academic Press, Nova Iorque, 1981, p. 38.

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

HANDAYANI, A. D.; SUTRISNO, N. I.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: Studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 4414–4419, 2008.

HERRERO, M.; SANCHEZ-CAMARGO, A. P.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Plants, seaweeds, microalgae and food by-products as natural sources of functional ingredientes obtained using pressurized liquid extraction and supercritical fluid extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, n.71,p. 26-38, 2015.

HOLANDA, H. D. D.; NETTO, F. M. Recovery of componentes from shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) processing waste by enzymatic hydrolysis. **Journal of Food Science**, n.71, v.5, 298-303, 2006.

HUSSEIN, G.; GOTO, H.; ODA, S. Antihypertensive potential and mechanism of action of astaxanthin: III. Antioxidant and histopathological effects in spontaneously hypertensive rats. **Biological Pharm Bull**, v. 29, p. 684–688, 2006.

MAO, X.; GUO, N.; SUN, J.; XUE, C. Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: A review. **Journal of Cleaner Production**, n.143, p.814-823, 2017.

MEIRELES, M. A. A.; Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003), current opinion in **Solid Stateand Material Science**, n. 7, p.321, 2003.

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**, n.74, p.22–33, 2013.

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

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

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

SANCHEZ-CAMARGO, A. P.; MARTINEZ-CORREA, H. A.; PAVIANI, L. C.; CABRA, F. A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipids and astaxanthin from brazilian red spotted shrimp waste (*Farfanta penaeus paulensis*). **The Journal of Supercritical Fluids**, n.56, p.164–173, 2011.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N.V.; BARBOZA, M.Z. et al. Mamona. In: Coordenadoria de Assistência Técnica Integral - CATI – Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico. Campinas – SP: 1999. 39p., p.29-39, (CATI - Documento técnico,107).

SILA, A.; NASRI, M.; BOUGATEF, A. Isolation and characterisation of caroteno proteins from deep - water pink shrimp processing waste. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.51, v.5, p.953-959, 2012.

STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products- a review. **Food Research International**, n.65, p.311-320, 2014.

# 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elevada quantidade de resíduos de camarão gerados pelo seu beneficiamento e sua riqueza do ponto de vista biológico atrelado ao seu descarte incorreto no meio ambiente motivaram o estudo da presente pesquisa, ao propor uma alternativa de uso deste material de uma forma prática por meio de técnica que se adequa ao conceito sustentável de produção relativo ao seu aspecto ambiental, social e econômico.

Considerando a área onde foram coletados o material utilizado experimentalmente observa-se que os camarões são beneficiados diariamente no entreposto de pesca e em algumas agroindústrias e despejados ao leito do rio Japaratuba que banha a região. Este descarte inadequado de resíduos provenientes do processo de mariscagem já se tornou hábito dentro da comunidade, tanto pela ausência de pontos de coleta como também pela falta de percepção e informação dos seus membros em relação aos riscos que esta prática causa em relação aos impactos no âmbito ambiental, econômico e social já que boa parte da população depende da pesca como meio de subsistência.

A extração de um carotenóide de alto valor comercial como a astaxantina, proposto neste estudo torna-se, portanto, uma boa opção para estes atores sociais utilizarem os resíduos de camarão subaproveitados como uma forma de complementar sua renda e mitigar os impactos causados no seu ambiente de trabalho. Além destas vantagens destaca-se que a utilização destes resíduos pode minimizar o despejo de uma alta carga orgânica em leitos fluviais evitando a proliferação de possíveis doenças na comunidade decorrentes do seu efeito poluidor que tem sido considerado um dos maiores problemas ambientais e de saúde pública nestes locais.

O uso de um solvente considerado "verde" como o óleo vegetal torna o método apresentado sustentável ou de baixo impacto ambiental e um dos óleos estudados (óleo de mamona) é sugerido como uma nova opção, tendo suas vantagens destacadas por ser extraído de uma planta oleaginosa resistente adaptável as zonas semiáridas típicas do nordeste, além de apresentar estabilidade a altas pressões e temperaturas e boa resistência a oxidação.

Para possibilitar o uso do óleo de mamona na extração da astaxantina dos resíduos de camarão foi necessário obter os valores dos parâmetros comprimento de onda ( $\lambda_{máx}$ =435,8nm) e coeficiente de extinção específico (E=3056) essenciais ao cálculo do rendimento deste

carotenóide. Ao gerar estes números é possível também viabilizar próximas pesquisas na área complementando o conhecimento das técnicas de extração afim de obter melhores condições em busca de maiores rendimentos e menores gastos econômicos e energéticos tornando o processo ainda mais sustentável.

Na tese apresentada, os parâmetros tempo e temperatura de extração foram otimizados por meio de planejamento estatístico afim de buscar as melhores condições para obter um maior rendimento de astaxantina, que no caso do uso de óleo de girassol chegou a um valor de 18,43µg.g<sup>-1</sup> num período aproximado de 5 horas a 70°C, em relação ao óleo de mamona o valor chegou a 14,22µg.g<sup>-1</sup> numa temperatura de 80°C por 10 horas, demonstrando a eficiência do método empregado na obtenção deste carotenóide.

Como pesquisas futuras sugere-se o uso do éster dos óleos, principalmente do óleo de mamona, pois, por apresentar uma menor viscosidade provavelmente irá possibilitar uma maior extração, além disso, o uso de agitação provavelmente também permirirá uma maior transferência de massa do pigmento contido nos resíduos de camarão para o óleo aumentando a taxa deste no extrato oleoso. Por meio de estudos complementares realizados nesta pesquisa observou-se que a eficiência do método de extração com óleo de girassol foi elevada com o acréscimo da técnica de agitação, o que permitiu a obtenção de taxas ainda maiores de rendimento da astaxantina em temperaturas menores (40°C). O uso de agitação na extração de astaxantina dos resíduos de camarão sete-barbas utilizando o óleo de mamona também melhorou os resultados obtidos alcançando médias de astaxantina de 15, 97µg.g<sup>-1</sup> em 6 horas a 60°C em contrapartida ao processo sem agitação que chegou a 14,22µg.g<sup>-1</sup> em 10 horas e 80°C, o que representou um ganho de 10,95% no rendimento do carotenóide extraído em condições de menor gasto energético e menor tempo, considerando apenas os valores obtidos nas avaliações conduzidas neste estudo.

Outra opção de trabalho seria um estudo de viabilidade técnica e econômica na implementação de um projeto piloto de implementação de uma pequena unidade de processamento de obtenção do extrato oleoso de astaxantina na comunidade dentro do entreposto de pesca do município, aliando o aproveitamento do material descartado pelo processo de mariscagem com o treinamento das marisqueiras para executar o método.