



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS DE ALTO
VALOR AGREGADO A PARTIR DA CARCINICULTURA**

Obtenção, Caracterização e Despigmentação da Farinha de Resíduo de Camarão

Área do conhecimento: Engenharia Química
Subárea do conhecimento: Processos Industriais de Engenharia Química
Especialidade do conhecimento: Processos Bioquímicos

Relatório Final
Período da bolsa: de Setembro de 2023 a Agosto de 2024

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica
PIBIC/CNPq

Orientador: Prof. Dra. Ana Karla de Souza Abud
Autor: Maria Eduarda Santana Santos

RESUMO

O setor de beneficiamento de camarão se baseia no processamento e comercialização do filé, gerando altos volumes de resíduos, como cascas e cefalotórax. Por serem ricos em nutrientes, faz-se necessário transformar e agregar valor a estes subprodutos, de forma a otimizar o processamento e minimizar a problemática ambiental. Entre os componentes do resíduo tem-se a astaxantina, um carotenoide da família das xantofilas, sintetizada por meio da ingestão de microalgas. Sua extração pode ocorrer de formas variadas, seja por óleo vegetal ou por solventes orgânicos. Diante do exposto, este estudo teve como objetivo avaliar processos de despigmentação da farinha do resíduo de camarão e obtenção da astaxantina, extraída com óleo de soja e com etanol e acetona como solventes orgânicos. Para o óleo pigmentado da farinha comum foi encontrado um teor de astaxantina de 46,21 micrograma/g, enquanto na farinha desmineralizada este valor reduziu 48,9%. A estratégia de extração com a mistura dos solventes orgânicos, acetona: etanol (1:2), sob agitação, resultou em 0,67 mg/g. Ao concentrar este extrato orgânico, com e sem ajuste de pH, obteve-se, valores de 22,06 mg/g e 15,50 mg/g, respectivamente. Estes resultados evidenciam o potencial promissor dos resíduos de camarão para a obtenção da astaxantina, sendo a técnica de extração com a mistura de etanol e acetona mais eficiente, devido ao maior rendimento do carotenoide.

Palavras-chaves: subproduto; carotenoide; astaxantina; solventes orgânicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da astaxantina	7
Figura 2. Fluxograma do processo de obtenção do extrato de astaxantina por extração com óleo vegetal.....	10
Figura 3. Fluxograma do processo de obtenção do extrato de astaxantina por solventes orgânicos.....	12
Figura 4. Avaliação das condições de extração com solventes orgânicos	16
Figura 5. Avaliação da proporção de acetona:etanol.....	17
Figura 6. Extrato de astaxantina	18
Figura 7. Amostra após rotaevaporação	19
Figura 8. Resultado do FTIR dos extratos de astaxantina	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise bibliométrica sobre astaxantina	13
Tabela 2. Composição físico-química da farinha	14
Tabela 3. Ensaios realizados com óleo de soja.....	15
Tabela 4. Teor de astaxantina nos extratos.....	18
Tabela 5. Teor de astaxantina nos extratos concentrados.....	19

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO GERAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 METODOLOGIA.....	9
3.1 COLETA, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	9
3.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE ASTAXANTINA	9
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
4.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	13
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	14
4.3 QUANTIFICAÇÃO DE ASTAXANTINA	15
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO	19
5 CONCLUSÃO.....	20
6 PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS	21
REFERÊNCIAS	21

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, uma das atividades que vem ganhando destaque é a pesca marinha do camarão devido ao crescente desenvolvimento e expansão do mercado, em especial na região Nordeste do país, que representa cerca de 98% da produção da espécie *Litopenaeus vannamei* (Oliveira, 2018), tornando o Brasil o 12º maior produtor da espécie em 2023 (Ximenes e Vidal, 2023).

De acordo com dados da FAO (2023), nos últimos anos a carcinicultura cresceu acentuadamente, apresentando um crescimento de aproximadamente 9% ao ano entre 2016 e 2020, enquanto a pesca marinha reduziu 1,8% ao ano no mesmo período. No Brasil, a produção de camarões em cativeiro na região Nordeste corresponde a 99,7% da carcinicultura nacional, sendo produzidas em 2021 cerca de 79 mil toneladas, equivalente a cerca de R\$1,7 bilhões.

Em Sergipe, entre 2017 e 2022, a produção de camarão apresentou um crescimento de 13% ao ano, com um desempenho de 5,2 mil toneladas em 2021, e gerou, aproximadamente, R\$ 92,2 milhões (Ximenes; Vidal, 2023). Segundo o IBGE (2022), neste mesmo ano a produção aquícola total foi de 6,5 mil toneladas, gerando um o equivalente a R\$ 105,9 milhões. Esse dados demonstram que a criação de camarão em cativeiro corresponde a mais de 80% da produção e da receita gerada pela aquicultura do Estado.

Porém, como em qualquer outra área que tem como objetivo produzir bens destinados ao consumo humano, a produção de camarão se baseia no processamento e comercialização do filé, sem se preocupar com o desenvolvimento de processos que levem ao aproveitamento dos seus subprodutos. Logo, esses resíduos se transformam em grandes poluentes ambientais, colocando em discussão a questão da sustentabilidade ambiental da atividade e a avaliação dos riscos aos ecossistemas no decorrer dos anos (Sucasas, 2011).

No Brasil, a Superintendência de Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE) publicou a Portaria nº 203 de 3 de abril de 1970 (Brasil, 1970), que proíbe o descarte de resíduos de pescados no mar territorial brasileiro e em águas interiores, sendo eles provenientes dos processos de descamação, decapitação e evisceração, bem como os restos do processamento de crustáceos de empresas beneficiadoras e de etapas de mariscagem, que frequentemente são descartados em rios, praias ou canais próximos às águas costeiras. De acordo com Islama *et al.* (2004), este material é formado por substâncias bioativas

outros carotenoides, como a cantaxantina e o β -caroteno (Higuera-Ciapara *et al.*, 2006). Devido a sua natureza lipofílica, a astaxantina pode ser dissolvida em solventes apolares. Para que a astaxantina se desprenda e, assim, libere a cor laranja-avermelhada deste pigmento, faz-se necessária a eliminação das proteínas que formam o complexo caroteno-proteína (Mercadante, 1999).

Segundo Lim *et al.* (2002), a astaxantina foi isolada e identificada em 1938, a partir de lagostas. Desde então foram realizados diversos estudos com o intuito de extrair este pigmento de variadas fontes, além de buscar a otimização das técnicas para extração. O método mais utilizado é o da extração com solventes orgânicos, pois facilita a transferência de massa, sendo o rendimento da extração influenciado diretamente pelas condições do processo, como tempo e tipo de solvente utilizado. Por ser um composto sensível, Su, Rowley e Balazs (2002) salientam que o processo de extração deve ser realizado ao abrigo da luz e oxigênio, além de evitar altas temperaturas, de forma a minimizar as etapas de degradação.

Com base nas informações apresentadas, este estudo tem como objetivo avaliar a extração da astaxantina do resíduo de camarão por meio da aplicação de diferentes técnicas de extração. É importante frisar que agregar valor aos subprodutos da carcinicultura é uma alternativa para minimizar o impacto ambiental provocado pela eliminação do grande volume destes resíduos, além de possibilitar uma geração de emprego e renda.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de agregação de valor a resíduos da carcinicultura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar a farinha do resíduo de camarão;
- Avaliar o processo de despigmentação da farinha de resíduo de camarão.

3 METODOLOGIA

3.1 COLETA, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

As cascas de camarão foram obtidas no comércio local e mantidas sob congelamento até o momento de sua utilização, para que fosse evitado o processo de degradação. Após o descongelamento, as cascas foram lavadas e desidratadas a 50 °C em desidratador Pardal, modelo New Hobby, até peso constante. Posteriormente, para reduzir e uniformizar as partículas, após a etapa de secagem os resíduos foram triturados em mixer, modelo Daily Pro Mix, e a farinha obtida foi armazenada em recipiente plástico, a temperatura ambiente.

As análises físico-químicas no resíduo foram realizadas de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). O teor de umidade se baseou na determinação da perda de peso do produto submetido ao aquecimento a 105 °C, até o peso constante. A análise de cinzas, ou resíduos minerais fixos, corresponderam aos resíduos obtidos por meio da incineração da amostra em temperatura de 550 °C até que fossem obtidas cinzas claras. A determinação de lipídeos totais foi realizada por meio da extração direta de Goldfish, utilizando hexano como solvente de extração. A acidez normal foi determinada por titulação de neutralização.

A análise de açúcares redutores totais (ART) foi realizada pela técnica colorimétrica do DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico), seguindo a metodologia de Miller (1959), sendo o ART determinado após ocorrer a hidrólise do extrato com H₂SO₄ 1,5 M e neutralização com NaOH 2 N.

O teor de fibras foi determinado pelo método de Hennenberg (1864), citado por Giger-Reverdin (1995), após a amostra sofrer digestão em meio ácido e, posteriormente, digestão em meio alcalino, sendo o material sólido restante quantificado como fibra bruta.

3.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE ASTAXANTINA

Para produzir o biocarvão, a amostra desmineralizada foi submetida a dois procedimentos térmicos distintos.

Neste trabalho foram avaliadas as técnicas de extração utilizando óleo vegetal e solventes orgânicos. Para a extração utilizando óleo vegetal foi escolhido o óleo de soja como solvente, utilizando a metodologia adaptada de Oliveira (2018).

Primeiramente, foram realizados testes preliminares usando a farinha do resíduo de camarão comum e desmineralizada e, após determinação do melhor rendimento, foram realizados testes com o tipo de farinha escolhido para avaliar a influência da presença de luz no processo. Para ambos os ensaios, foi feita uma mistura de farinha com óleo na proporção de 1:4, em que 10 g de farinha foram misturados com 40 mL de óleo de soja. Em seguida, levou-se o material para aquecimento em banho ultratermostático (SL 152, SOLAB) a 70 °C, em béquer encamisado, e o processo de extração sucedeu por 2 h com agitação de 750 rpm (TMA10CF, THELGA).

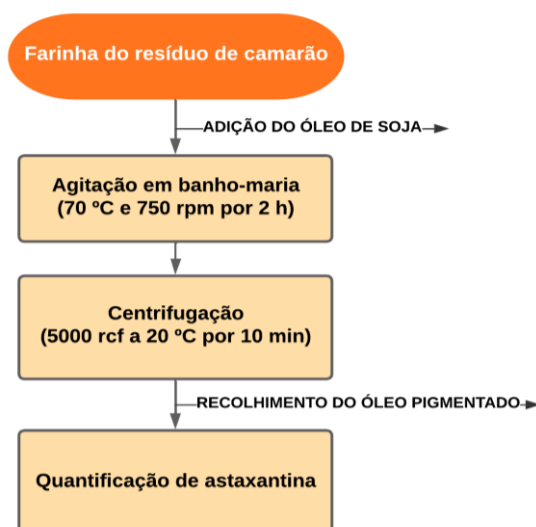
Após o tempo de extração, as amostras foram centrifugadas (5804 R, EPPENDORF) a 5000 rcf por 10 min a 20 °C e, por fim, o sobrenadante (óleo pigmentado) foi recolhido. O rendimento dos carotenoides foi calculado como astaxantina, a partir da Equação 1 (Sachindra, Bhaskar e Mahendrakar, 2005).

$$Astaxantina \left(\frac{\mu g}{g} \right) = \frac{A_{480 \text{ nm}} V_{extrato} \text{ Fator de diluição } 10^6}{100 E m_{farinha}} \quad (1)$$

onde A é a absorbância a 480 nm, V é o volume do óleo pigmentado, m é a massa da amostra em gramas e E é o coeficiente de extinção da astaxantina padrão em óleo de soja, determinado por Silva (2016) .

Na Figura 2, descrevem-se as etapas de obtenção do extrato de astaxantina utilizando óleo vegetal.

Figura 2. Fluxograma do processo de obtenção do extrato de astaxantina por extração com óleo vegetal



Fonte: Acervo do autor (2024)

Para obter o extrato de astaxantina por meio da técnica de solventes orgânicos, a farinha do resíduo de camarão foi submetida ao processo de despigmentação, de acordo com as metodologias adaptadas de Sachindra, Bhaskar e Mahendrakar (2005) e Hu *et al.* (2019).

Primeiramente, foram avaliados os solventes etanol e acetona, além de sua mistura em igual proporção. Para isso, 3 g do resíduo foram colocados em contato com 50 mL de solvente e a amostra foi levada para agitação em agitador orbital (NT-145, NOVATECNICA) a uma velocidade de 200 rpm, sendo amostras recolhidas em intervalos de tempo. As amostras foram filtradas e recolhido o extrato.

O rendimento dos carotenóides foi calculado como astaxantina, a partir da Equação 2 (Simpson e Haard, 1985).

$$\text{Astaxantina} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{A_{480 \text{ nm}} V_{\text{óleo pigmentado}} \text{Fator de diluição}}{0,012 m_{\text{farinha}}} \quad (2)$$

onde A é a absorbância a 480 nm, V é o volume do extrato, m é a massa da amostra em gramas e 0,012 é a absorbância a 480 nm de 1 µg/mL de astaxantina padrão.

Em um segundo ensaio, após definição do tempo de reação, avaliou-se a proporção de cada solvente orgânico para determinar a condição ideal de ensaio.

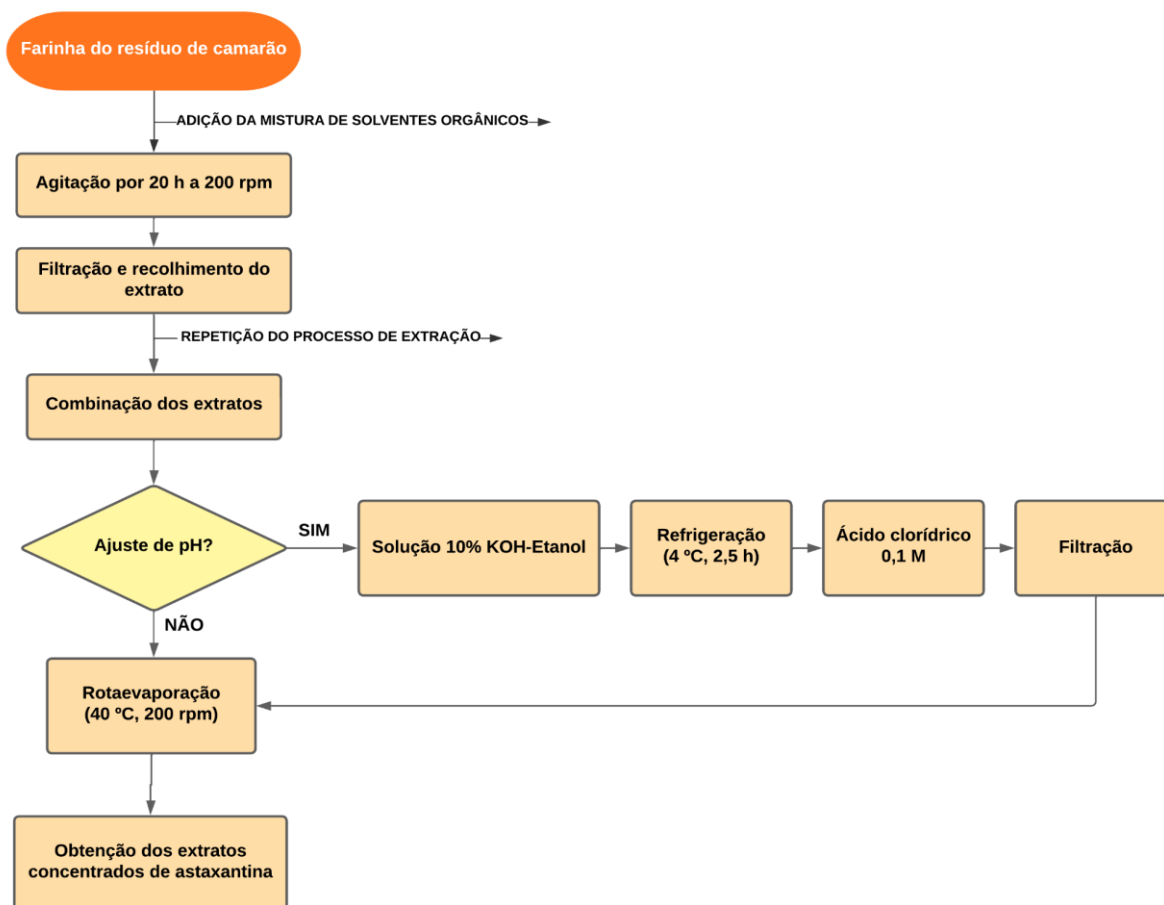
Por fim, 30 g de farinha do resíduo foram suspensas em 500 mL da mistura de acetona e etanol (1:2, v/v) e levadas para agitação em agitador orbital (NT-145, NOVATECNICA) por 20 h a uma velocidade de 200 rpm, sendo a amostra, posteriormente, filtrada e recolhido o extrato.

O processo de extração foi repetido 2 vezes com o resíduo proveniente da filtração, a fim otimizar a despigmentação da farinha e o rendimento dos carotenóides foi calculado como astaxantina (Equação)

Após o fim das extrações, os extratos obtidos foram combinados e separados em duas frações iguais de 500 mL, a fim de realizar ajuste de pH em uma das amostras para avaliar a remoção de impurezas e contaminantes. Primeiro, adicionou-se uma solução 10% KOH-Etanol para ajustar o pH para 10, homogeneizando o extrato e o levando para refrigeração a 4 °C por 2,5 h. Em seguida, o pH da amostra foi ajustado para 7 com adição de ácido clorídrico 0,1 M, passando posteriormente pelo processo de filtração e recolhimento em frasco âmbar.

Por fim, ambas as amostras (com e sem ajuste de pH) foram levadas para rotaevaporação em rotaevaporador (Modelo 802, FISATOM) a 40 °C, com velocidade de 100 rpm, obtendo-se os extratos concentrados de astaxantina. Na Figura 3, descrevem-se as etapas de obtenção do extrato de astaxantina.

Figura 3. Fluxograma do processo de obtenção do extrato de astaxantina por solventes orgânicos



Fonte: Acervo do autor (2024)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO

Utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no equipamento modelo Agilent Technologies Cary 630, equipado com acessório para medição por ATR com cristal de diamante. Os espectros de absorção na região do infravermelho (na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, foram obtidos empregando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR). No

programa OriginPro 2022 v.9.9.0.225 (SR1) x 64 foram plotados e otimizados os espectros encontrados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

A primeira parte da pesquisa constou de um levantamento bibliográfico com o intuito de avaliar a disponibilidade de trabalhos sobre o tema e quais os métodos de extração utilizados pelos autores. Para isso, as mesmas palavras-chave foram empregadas em três bases de dados, conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1. Análise bibliométrica sobre astaxantina

Palavras-chave	Bases de dados		
	Web of Science	Scopus	Science Direct
"Shrimp shell" AND astaxanthin	108	55	23
"Shrimp shell" AND astaxanthin AND "vegetable oil"	14	8	5
"Shrimp shell" AND astaxanthin AND "organic solvent"	6	20	10
"Shrimp shell" AND astaxanthin AND "enzymatic hydrolysis"	8	22	8

Ao pesquisar nas bases de dados, com as palavras-chaves ““Shrimp shell” AND astaxantina” foram encontrados um total de 186 documentos, evidenciando o potencial da astaxantina e a gama de trabalhos relacionados a mesma. A maioria dos documentos encontrados são internacionais, com destaque para a China, que liderou no número de publicações nas três bases de dados avaliadas. Como métodos de obtenção, foram identificadas extrações por solvente orgânico, por óleo vegetal e hidrólise enzimática.

Conforme se foi adicionando as palavras-chaves de refinamento, como “vegetable oil”, houve uma redução considerável de documentos disponíveis, sendo na base de dados Web of Science (WoS) uma redução de 87%, enquanto na Scopus e Science Direct de 85,5% e 78,3%, respectivamente.

Quando adicionada a palavra-chave “organic solvent” houve um aumento na quantidade de trabalhos publicados nas bases Scopus e Science Direct em relação ao refinamento anterior, porém este número reduziu quando pesquisado na base de dados WoS, sendo encontrados apenas 6 documentos. Por fim, adicionou-se a palavra-chave

“enzymatic hydrolysis”, que apresentou um aumento em relação aos refinamentos anteriores nas bases de dados Scopus e Science Direct, com 22 e 8 trabalhos publicados, respectivamente.

Mesmo havendo destaque na hidrólise enzimática, a pesquisa buscou avaliar as técnicas de extração por óleo vegetal e por extração com solvente orgânico.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

A composição centesimal da farinha da casca de camarão estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Composição físico-química da farinha

Análise	Média ± Desvio
Umidade (%)	8,03 ± 0,07
Cinzas (%)	21,59 ± 0,08
Fibras (%)	18,01 ± 0,38
Lipídeos (%)	16,01 ± 0,13
ART (%)	1,34 ± 0,10
Acidez (%)	6,26 ± 0,54

O teor de umidade encontrado por Oliveira (2022) e Gonçalves e Santos (2019) foi de 8,20% e 8,12%, respectivamente, mostrando que o valor encontrado neste presente estudo (8,03%) está próximo do que foi descrito pelos autores. De acordo com Damasceno (2007), produtos provenientes de pescados tendem apresentar valores elevados de umidade, que são indesejáveis, pois acelera o processo de deterioração e contaminação. Entretanto, neste caso, o produto passou por processo de desidratação, esperando-se um baixo teor de umidade em relação à matéria-prima utilizada.

Bellaver e Zanotto (2004) *apud* Damasceno, Andrade e Stamford (2009) indicaram que, para manter a estabilidade do produto durante o armazenamento à temperatura ambiente, a farinha de resíduo de camarão deve possuir umidade inferior a 10%, sendo o ideal entre 4 e 6%, teor de lipídeos entre 8 e 16%, e acidez máxima permitida de 5 mL de NaOH/100 g amostra. Este presente estudo encontrou um valor de 6,26%, sendo este superior ao obtido por Cirilo, Santos e Nunes (2011) (3,87%) e Damasceno (2007) (3,22%).

Quanto ao teor de cinzas, o valor encontrado neste trabalho foi de 21,59%, um valor superior ao reportado por Brasileiro *et al.* (2012), de 15,75%. Em contrapartida, resultados próximos foram obtidos por Assunção e Pena (2007) (22,01%). De acordo com Coradini *et al.* (2021), é comum obter elevados teores de cinzas neste tipo de farinha, devido ao tipo de resíduo utilizado, visto que o mesmo é formado, em grande maioria, pelo exoesqueleto e cefalotórax do camarão, sendo esta região rica em minerais e quitina.

A farinha do resíduo de camarão apresentou um teor de fibra bruta de 18,01%, resultado superior ao encontrado por Damasceno (2007), de 12,62%. Entretanto, valores semelhantes foram reportados por Fernandes *et al.* (2013), que obteve 17,40%.

Para o teor de lipídeos, Vieira *et al.* (2011) encontraram um valor de 9,62%, enquanto Gomes *et al.* (2011) obtiveram um teor de 7,53%, sendo estes resultados inferiores ao reportado neste presente estudo (16,01%). De acordo com Freitas *et al.* (2002), alguns fatores interferem nos níveis de lipídeos em espécies marinhas, como as condições nutritivas, a época e idade do animal.

Quanto ao teor de açúcar, não foram encontrados dados na literatura para a sua comparação.

Os valores reportados para a farinha do resíduo de camarão estão, de modo geral, dentro da faixa de resultados encontrados na literatura. A variação encontrada nos resultados se deve ao fato de serem variedades de animais, o que interfere diretamente na composição de cada espécie, visto que ocorre a influência do tipo de alimentação, da forma de criação, até, da época de pesca, além dos diferentes métodos de secagem ao qual os subprodutos foram expostos.

4.3 QUANTIFICAÇÃO DE ASTAXANTINA

Na Tabela 3, é possível observar os teores de astaxantina obtidos nos ensaios realizados com óleo de soja.

Tabela 3. Ensaios realizados com óleo de soja

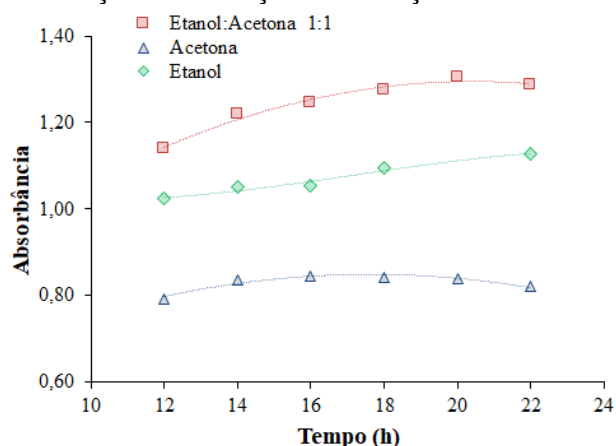
Amostra	Astaxantina (µg/g)
Comum	46,60
Desmineralizada	23,80
Comum na presença de luz	46,21
Comum na ausência de luz	31,72

Primeiramente, foi realizado um teste utilizando as farinhas comum e desmineralizada, com o intuito de avaliar as diferenças no rendimento das amostras. Ao quantificar a astaxantina, observou-se que o processo de desmineralização, que consiste em remover sais minerais do produto, especialmente o cálcio, afetou diretamente no rendimento do carotenoide. Enquanto a farinha comum apresentou um teor de 46,6 $\mu\text{g/g}$, a desmineralizada foi 23,8 $\mu\text{g/g}$, uma redução de 48,9%.

Após a definição do melhor tipo de farinha, a comum, um novo ensaio foi feito a fim de avaliar o rendimento da extração na presença e ausência de luz durante o processo. Segundo Ogawa *et al.* (2007), é recomendado que o processo de extração ocorra ao abrigo de luz, pois esta pode resultar na formação de isômeros *cis* e *trans* do composto, o que leva à redução da cor laranja-avermelhada. Entretanto, no teste realizado, verificou-se que a amostra que passou pelo processo de extração na ausência de luz obteve um rendimento menor, de 31,72 $\mu\text{g/g}$, enquanto na presença de luz foi de 46,21 $\mu\text{g/g}$. Os resultados obtidos para a farinha comum foram inferiores aos reportados por Silva (2016), que atingiu 70,9 $\mu\text{g/g}$ ao também utilizar óleo de soja como solvente. Entretanto, Oliveira (2018) encontrou um valor inferior ao deste presente estudo, de 18,43 $\mu\text{g/g}$.

Para a realização da técnica usando solventes orgânicos, antes de definir a formulação final, foram realizados testes para a avaliação dos melhores solventes e o tempo ideal de contato para obter um maior rendimento. Primeiramente, foi feito um ensaio usando acetona, etanol e mistura 1:1 dos compostos. A análise durou 22 h e a cada 2 h uma alíquota de cada amostra era recolhida, filtrada e determinada a absorbância para avaliar o rendimento do carotenoide (Figura 4)

Figura 4. Avaliação das condições de extração com solventes orgânicos

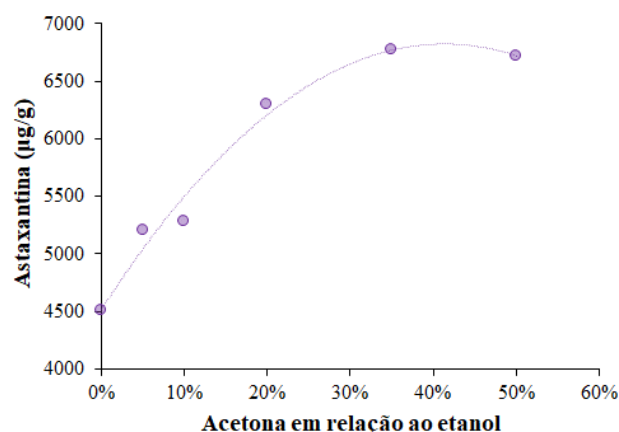


Fonte: Acervo do autor (2024)

Ao analisar a Figura 4, determinou-se que o pico de absorbância foi no tempo de 20 h para as amostras com acetona e a mistura 1:1, enquanto continuou a crescer para a extração com etanol. Porém, a mistura etanol:acetona apresentou uma maior eficiência de extração, com um melhor rendimento.

Após a determinação do tempo e do tipo de solvente, realizou-se um novo ensaio com o intuito de avaliar a melhor proporção de etanol e acetona (Figura 5).

Figura 5. Avaliação da proporção de acetona:etanol



Fonte: Acervo do autor (2024)

Verificou-se que o teor de astaxantina cresceu conforme o aumento na proporção de acetona. Entretanto, ao se atingir uma proporção de 35% em relação ao etanol, que corresponde à proporção de 1:2, o rendimento atingiu o seu pico, obtendo 677 µg/g. Após isso, ao se ter 50% de acetona (1:1), o rendimento começou a cair.

Logo, definiu-se que a mistura mais eficiente foi a de acetona:etanol na proporção 1:2, com tempo de reação de 20 h.

Comparando os resultados com os obtidos na extração com óleo vegetal, percebeu-se que em solvente orgânico as concentrações de astaxantina foram consideravelmente superiores e, por isso, esta técnica foi realizada em uma escala maior a fim de obter mais dados e seguir para as etapas de purificação do composto.

A Figura 6 ilustra o carotenóide extraído com a mistura de solventes acetona:etanol, de cor laranja-avermelhada.

Para acompanhar a eficiência da etapa de extração, foram realizadas sucessivas extrações, determinando por espectrofotometria a 480 nm o teor de astaxantina em todos os extratos obtidos (Tabela 4).

Figura 6. Extrato de astaxantina

Fonte: Acervo do autor (2024)

Tabela 4. Teor de astaxantina nos extratos

Extrato	Astaxantina ($\mu\text{g/g}$)
E ₁	863,13
E ₂	103,72
E ₃	4,35
E _{combinados}	66,96

Os valores encontrados neste estudo foram superiores aos relatados por outros autores. Hu *et al.* (2019) obtiveram um teor de astaxantina de 239,96 $\mu\text{g/g}$, enquanto Santos (2020) reportou uma concentração de 213,01 $\mu\text{g/g}$.

A discrepância entre os resultados deve-se a vários fatores, principalmente pela espécie de camarão que está sendo usada na extração do carotenoide. Como se sabe, os camarões não têm a capacidade de sintetizar a astaxantina e, por conseguinte, a quantidade do carotenoide disponível para extração está diretamente relacionada às condições em que cada animal está inserido, como o *habitat* e a alimentação.

De acordo com Routray *et al.* (2019), outras condições que interferem diretamente nessa concentração, como condições de extração a qual os resíduos foram submetidos, tipo de solvente e aplicação de pré-tratamento. Além disso, alguns resíduos que possuem um alto teor deste carotenoide apresentam uma parede celular mais espessa, dificultando a quebra do complexo caroteno-proteína e, como consequência, tem-se menor eficiência da extração.

Por não ter adição de água durante a extração, quando as amostras foram submetidas à rotaevaporação não se obteve nenhuma fração líquida (Figura 7). Por isso, foi necessário suspender a massa restante em 15 mL da mistura inicial dos solventes, obtendo-se um extrato concentrado.

Em seguida, as alíquotas dos extratos concentrados foram levadas à leitura em espectrofotômetro a 480 nm, a fim de determinar o teor de astaxantina (Tabela 5).

Figura 7. Amostra após rotaevaporação



Fonte: Acervo do autor (2024)

Tabela 5. Teor de astaxantina nos extratos concentrados

Extrato	Teor de astaxantina (µg/g)
Com ajuste de pH	22.055,31
Sem ajuste de pH	15.498,33

É possível observar que a etapa de rotaevaporação se mostrou eficiente para concentrar o pigmento astaxantina. Entretanto, não foram encontrados dados na literatura para a sua comparação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO

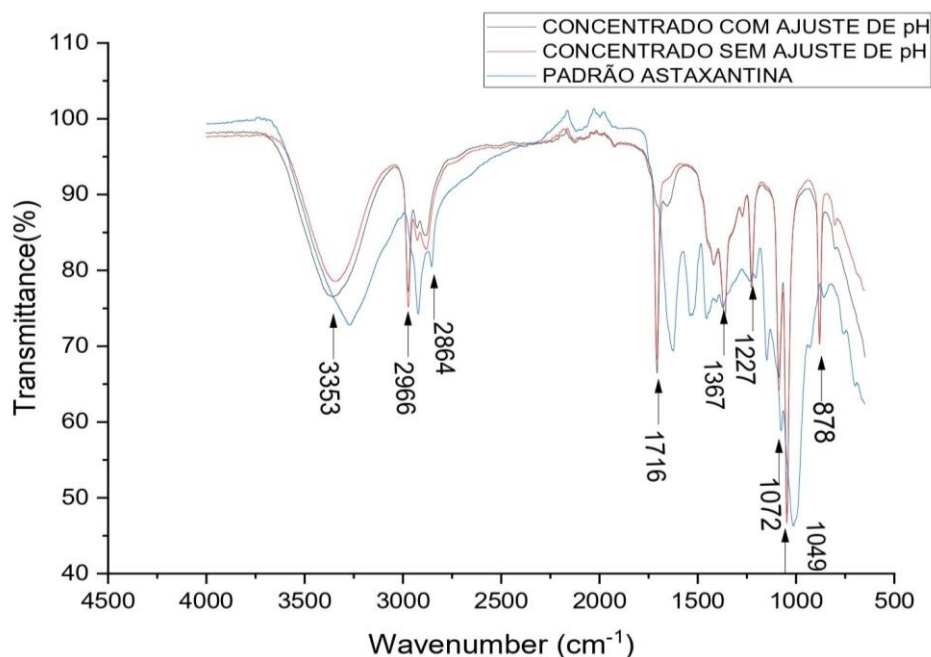
Yang *et al.* (2012) citam que a espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é capaz de fornecer informações que permitem a identificação de determinados grupos, funções ou ligações químicas em moléculas. Desta forma, essa análise foi utilizada para confirmar a presença de astaxantina no extrato obtido da farinha do resíduo de camarão.

Na Figura 8, é possível visualizar o resultado da espectroscopia de FTIR. Observa-se a banda de vibração de flexão da ligação (C=C-H) a 878 cm^{-1} , característica dos alcenos dissustituídos, o que confirma a estrutura da xantofila e a sua presença em um composto maior, como a astaxantina.

Além disso, visualiza-se a presença das bandas vibracionais características da astaxantina padrão nos extratos concentrados, tais como o alongamento da ligação OH

(3353 cm^{-1}) e a deformação do grupo metil (1049 cm^{-1}). Também foi identificado o alongamento da ligação ($-\text{CH}_2-$) e a presença de grupos éster ou éter [$-\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], que foram mostradas em 2864 cm^{-1} e 1227 cm^{-1} , respectivamente. O comprimento de 1367 cm^{-1} é atribuído à vibração de flexão de C-H em grupos metila ($-\text{CH}_3$) e às vibrações de alongamento (C-O) em 1072 cm^{-1} .

Figura 8. Resultado do FTIR dos extratos de astaxantina



Fonte: Acervo do autor (2024)

Os dados encontrados neste estudo coincidem com os publicados por outros autores, como Santos (2020), Rodríguez-de-Léon *et al.* (2022) e Pan *et al.* (2018).

Foi possível perceber que houve pequenas diferenças nas intensidades das bandas dos concentrados com e sem ajuste de pH, podendo indicar variações na concentração dos grupos funcionais identificados ou alguma mudança na estrutura química das amostras devido ao ajuste de pH.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste estudo permitiu avaliar a recuperação de astaxantina utilizando a farinha do resíduo de camarão por meio das técnicas de extração com óleo vegetal e solventes orgânicos. Para a extração com óleo de soja, o maior rendimento

obtido foi de 46,6 µg/g para farinha comum, enquanto quando aplicada a despigmentação com solventes orgânicos foram encontrados teores de 666,96 µg de astaxantina/g de farinha, indicando que a estratégia de extração com a mistura dos solventes orgânicos, acetona: etanol (1:2), sob agitação, mostrou-se mais eficiente. Após a aplicação da rotaevaporação foi possível obter uma concentração de 22.055,31 µg/g e 15.498,33 µg/g para os extratos com e sem ajuste de pH, respectivamente, ficando evidente que a etapa foi de extrema importância para concentrar e manter a estabilidade do carotenóide.

O aproveitamento dos resíduos de camarão para a extração de astaxantina por solventes orgânicos é de grande relevância, uma vez que é capaz de realizar toda a etapa de extração de forma eficiente e sem comprometer as propriedades deste pigmento carotenóide, além de minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado dos resíduos das indústrias da carcinicultura. Porém, faz-se necessário o estudo da estabilidade do extrato durante o armazenamento para extrações em grande escala.

Portanto, foi possível concluir que a ideia principal deste presente trabalho foi alcançada, apresentando de forma simplificada o método de obtenção da astaxantina, visando a sua obtenção com praticidade, baixos custos e de forma sustentável e eficiente em pequena e média escala. Dessa forma, o aproveitamento dos resíduos de camarão para extração de astaxantina desponta como uma alternativa para o desperdício deste para adquirir um composto que possui um alto valor agregado, podendo se tornar uma alternativa de impulsionar a renda dos trabalhadores da etapa de beneficiamento do camarão.

6 PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

Para que haja um melhor aproveitamento deste subproduto, sugere-se:

- Avaliar técnicas para obtenção do pó de astaxantina a partir do extrato concentrado;
- Analisar a técnica de obtenção por meio da hidrólise enzimática;
- Avaliar a estabilidade da astaxantina no extrato;
- Aplicar o óleo pigmentado em produtos e avaliar o seu potencial antioxidante.

REFERÊNCIAS

ASSUNÇÃO, A. B.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do resíduo seco de camarão-rosa. **Food Science and Technology**, v. 27, p. 786-793, 2007.

Bellaver, C.; Zanotto, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. Conferência APINCO 2004. Santos, SP. Disponível em: http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_arquivos/palestras_k9r8d4m.pdf. Acesso em: 18 jul. 2024

BRASIL. **Portaria nº 203 de 03 de abril de 1970**. Brasília, 1970. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1970/p_sudepe_203_1970_residuospecscados.pdf. Acesso em: 24 jul. 2024.

BRASILEIRO, O. L.; CAVALHEIRO, J. M. O.; PRADO, J. P. S.; ANJOS, A. G.; CAVALHEIRI, T. T. B. Determination of the chemical composition and functional properties of shrimp waste protein concentrate and lyophilized flour. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 2, p. 189-194, 2012.

CIRILO, A. T. O.; SANTOS, M. C.; NUNES, M. L. Caracterização física e nutricional do camarão “saburica”(Macrobrachium jelskii, Miers, 1877) e de produtos derivados. **Scientia Plena**, v. 7, n. 7, 2011. Disponível em: <https://www.scientiaplenua.org.br/sp/article/view/351>. Acesso em: 15 jul. 2024.

CORADINI, M. F.; OLIVEIRA, G. G.; CORRÊA, S. S.; SBARAINI, S. C.; NOGUEIRA, C. C. A.; MATIUCCI, M. A.; SIEMER, S.; SANTOS, S. M.; FEIHRMANN, A. C.; GOES, E. S. R.; SOUZA, M. L. R. Preparation of Amazon Shrimp (*Macrobrachium amazonicum*) flours and their applications in instant soup. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i12.20219.

DAMASCENO, K. S. F. S. C. **Farinha dos resíduos do camarão Litopenaeus vannamei: caracterização e utilização na formulação de hambúrguer**. 2007. 150p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/8894/1/arquivo8600_1.pdf. Acesso em 15 jul. 2024.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Fisheries and Aquaculture: Global aquaculture production Quantity (1950 - 2020)**. 2023. Disponível em: https://www.fao.org/fishery/statistics-query/en/aquaculture/aquaculture_quantity. Acesso em 10 ago. 2024.

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

FREITAS, A. S.; BORGES, J. T. S.; COSTA, R. K.; CORNEJO, F. E. P.; WILBER, 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 Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 355-362, 2002.

GIGER-REVERDIN, S. Review of the main methods of cell wall estimation: interest and limits for ruminants. **Animal Feed Science and Technology**, v.55, n.4, p.295-334, 1995.

GOMES, J. L. S.; DIAS, J. A. R.; RAMOS, A. S.; BARROS, F. A. L.; CUNHA, F. S.; CORDEIRO, C. A. M. Elaboração de macarrão enriquecido com farinha de resíduos do camarão gigante da Malásia. **Agrarian**, v. 13, n. 48, p. 273-279, 2020.

GONÇALVES, A. A.; SANTOS, J.; Shrimp processing residue as an alternative ingredient for new product development. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n.9, p. 2736-2744, 2019.

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.

HU, J.; WEIHANG, L.; MEI, L.; YUNLONG, W.; RUIFANG, D.; LITAO, W. Extraction and purification of astaxanthin from shrimp shells and the effects of different treatments on its content. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, p. 24-29, 2019.

HUSSEIN, G.; GOTO, H.; ODA, S.; IGUCHI, T.; SANKAWA, U.; MATSUMOTO, K.; WATANABE, H. Antihypertensive potential and mechanism of action of astaxanthin: II. Vascular reactivity and hemorheology in spontaneously hypertensive rats. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 28, n. 6, p. 967-971, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos para análise de alimentos**. 4^a.ed, São Paulo, 2005.

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

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, p.181-187,2002.

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

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.

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 carotenoides. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 333- 337, 2007.

OLIVEIRA, Fabiana Borges de. **Resíduos do camarão cinza (*Litopenaeus vannamei*): uma perspectiva culinária e ambiental**. 2022. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em:

https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/49976/1/Residuoscamaraocinza_Oliveira_2022.pdf. Acesso em 7 jul. 2024.

OLIVEIRA, Thaciana Vieira de. **Aproveitamento do resíduo de camarão sete-barbas (*xiphopenaeus kroyeri*) do município de Pirambu/SE para obtenção da astaxantina utilizando técnica de extração com óleos vegetais**. 2018. 106p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018. Disponível em:

https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/8122/2/THACIANA_VIEIRA_OLIVEIRA.pdf. Acesso em 16 jun. 2024.

PAN, L.; ZHANG, S.; GU, K.; ZHANG, N. Preparation of astaxanthin-loaded liposomes: characterization, storage stability and antioxidant activity. **CyTA-Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 607-618, 2018.

RODRÍGUEZ-DELEÓN, E.; BAH, M.; BÁEZ, J. E.; HERNÁNDEZ-SIERRA, M. T.; MORENO, K. J.; NUÑEZ-VILCHIS, A.; BONILLA-CRUZ, J.; SHEA, K. J. Sustainable xanthophylls-containing poly (ϵ -caprolactone) s: synthesis, characterization, and use in green lubricants. **RSC Advances**, v. 12, n. 48, p. 30851-30859, 2022.

ROUTRAY, W.; DAVE, D.; CHEEMA, S. K.; RAMAKRISHNAN, V. V.; POHLING, J. Biorefinery approach and environment-friendly extraction for sustainable production of astaxanthin from marine wastes. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 39, n. 4, p. 469-488, 2019. ISSN 0738-8551.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, v. 26, p. 1092-1098, 2005.

SANTOS, Cleidijane Antero dos. **Estratégia para a extração de astaxantina da farinha do resíduo de camarão (*Litopenaeus vannamei*) e avaliação da atividade antioxidante e antimicrobiana**. 2020. 65p. Dissertação (Mestrado em Nutrição), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/30031/1/Estrategiaparaextracao_Santos_2020.pdf. Acesso em 29 jul. 2024

SILVA, Denise Maria de Lima. **Avaliação da capacidade antioxidante do óleo vegetal oriundo da extração de astaxantina a partir da farinha e do resíduo de camarão (*Litopenaeus vannamei*)**. 2016. 71p. Dissertação (Mestrado em Nutrição), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/22305/1/DeniseMariaDeLimaESilva_DISSERT.pdf. Acesso em 7 jul. 2024

SIMPSON, B. K.; HAARD, N. F. Extraction of carotenoprotein from shrimp processing offal with the aid of trypsin. **Journal of Applied Biochemistry**, v. 7, p. 212-222, 1985.

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**. 2011. 166p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

VIEIRA, S.; FOGAÇA, F. D. S.; FERREIRA, I.; RODRIGUES, A.; GOMES, T. **Técnicas para elaboração da farinha de cabeça de camarão marinho (*Litopenaeus vannamei*)**. Teresina: Embrapa Meio-norte, 2011. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/957809/1/Circular52TecnicaSparaElaboracaoDeFarinha.pdf>. Acesso em 22 jul. 2024.

XIMENES, L. F.; VIDAL, M. F. Pesca e Aquicultura: Carcinicultura. **Caderno Setorial ETENE**, v. 8, nº 274, 2023. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1736/4/2023_CDS_274.pdf. Acesso em 12 ago. 2024.

YANG, L.; SUN, X.; YANG, F.; ZHAO, C.; ZHANG, L.; ZU, Y. Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of proanthocyanidins from *Larix gmelini* bark. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 4, p. 5163-5178, 2012.