

EXTRAÇÃO DE CAROTENÓIDES DE CARAPAÇAS DE CRUSTÁCEOS EM ÓLEO

NORMA BARRETO PERDIGÃO ⁽¹⁾
FRANCISCO DA COSTA VASCONCELOS ⁽²⁾
ISRAEL HIDERBURGO ANICETO CINTRA ⁽²⁾
MASAYOSHI OGAWA ⁽¹⁾

RESUMO

O presente estudo objetiva a otimização da extração de pigmentos carotenóides de carapaças de lagosta, camarão e caranguejo, com vistas ao seu aproveitamento em alimentos. Os resíduos secos triturados e peneirados foram misturados ao óleo comestível na proporção de 1:1 e a mistura foi submetida a uma temperatura de 80°C por 30 minutos. O óleo pigmentado foi separado por centrifugação e lida a densidade ótica a 485 mn. A umidade da farinha interferiu na extração de pigmentos como também na recuperação do óleo. Comparando-se as amostras analisadas, verificou-se que o caranguejo aratu possui um teor de pigmentos carotenóides superior ao dos demais crustáceos e que o guaiamum foi aquele que apresentou o teor mais baixo.

ABSTRACT

This study aimed at optimizing the extraction of carotenoid pigments from the carapaces of spiny lobsters, shrimps and crabs, destined for use in foods. The dried, ground and silted residues were added to edible oil in the proportion of 1:1, and the mixture was kept at 80° for 30 min. The pigmented oil was separated with a centrifuge and the optic density was measured at 485 nm. The humidity contained in the meal interfered with the pigment extraction and with the recovering of the oil in a comparison of the analyzed samples it was found that the "aratu" crab has a higher pigment content then the other crustaceans and that the "guaiamum" crab had the lowest of them all.

1 - Departamento de Engenharia de Pesca do CCA da U.F.C.
2 - CEPNOR/IBAMA

INTRODUÇÃO

Os carotenóides constituem um grupo importante de compostos lipossolúveis, sendo responsáveis pela coloração amarela e vermelha dos vegetais e animais, em que se acham bastante difundidos, perfazendo grandes quantidades na natureza. Compreendem a classe dos hidrocarbonetos denominados carotenos e a dos derivados oxigenados chamados xantofilas. Em crustáceos, os carotenóides apresentam-se ligados a proteínas, carotenoproteínas, cuja forma torna o pigmento estável (Clycesdale & Francis, 1985).

Apesar dos carotenóides estarem presentes na maioria dos animais, estes não são capazes de sintetizá-los, retirando-os portanto dos alimentos. Segundo Katayama *et al.* (1965), a maioria da astaxantina natural do "sea breams" provém de itens alimentares incluídos em sua dieta. Têm sido utilizados em grande escala, pigmentos extraídos do "Antarctic krill", *Euphausia superba*, para o cultivo do "sea breams", já que o referido crustáceo planctônico é rico em carotenóides e com um potencial considerável nas águas frias da Antártida (Maoka *et al.*, 1985).

Inoue *et al.* (1988), abordaram sobre a utilização direta de astaxantina, pigmento majoritário entre os carotenóides, de "crawfish" na dieta de peixes salmonídeos, depois de concentrada em óleo de soja, fornecendo uma fonte de energia rica em lipídios pigmentados.

Segundo Emodi (1978), são conhecidas cerca de 200 estruturas naturais de carotenóides, e outros 200 compostos sintetizados pelo homem.

Os alimentos à base de gordura se deixam corar facilmente por carotenóides. Os compostos utilizados para este propósito são b-caroteno e apocarotenal, comumente aplicados em margarina, óleos, gordura, manteiga, queijos naturais, óleo de salada, etc.

As carapaças de crustáceos, descartadas em abundância na nossa região, podem constituir uma rica fonte de pigmentos carotenóides cujo aproveitamento poderá subsidiar a indústria de alimentos e de ração para camarão. A extração em óleo comestível e quantificação destes pigmentos naturais constituíram os objetivos deste trabalho.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima constou de cefalotórax de lagosta vermelha, *Panulirus argus* e verde, *P. laevicauda*; resíduos de camarões rosa, *Penaeus (Farfantepenaeus) subtilis*, de camarão branco, *P. (Litopenaeus) schimitti* e resíduos dos caranguejos uçá, *Ucides cordatus cordatus*, de aratu, *Goniopsis cruentata* e de guaiamum, *Cardisoma guahumi*.

Após coletadas, as amostras foram mantidas em freezer doméstico em temperatura de -20°C , até extração dos carotenóides em óleo conforme fluxograma apresentado na Figura 1 (CHEN & MEYERS, 1982a).

Para a extração de pigmentos, as matérias-primas foram submetidas a uma ligeira cocção por imersão em água fervente onde permaneceram até o momento da água de cozimento voltar a ferver. Para efeito de comparação foram preparadas amostras utilizando também carapaças cruas. Em seguida, os resíduos foram postos a secar em estufa com circulação de ar a 60°C . A fim de se eleger o melhor tempo de secagem, foram testados nesta temperatura, os tempos de 1 a 6 horas utilizando-se a lagosta vermelha, e a partir daí foi escolhido um tempo de secagem de 5 horas como o mais apropriado.

A título de se determinar a granulometria ideal, após a secagem, os resíduos foram triturados em gral de porcelana e em seguida tamisados em peneira GRANUTESTE com granulometrias de 1, 2, 3 e 4 mm. A granulometria que passou a ser usada como ideal foi de 2 mm. A seguir adicionou-se à farinha, óleo de soja refinado comercial numa proporção de 1:1 (peso/volume), submetendo-se a mistura a uma temperatura de 80°C em banho-maria durante 30 minutos. A mistura permaneceu em repouso até atingir a temperatura ambiente, quando o óleo foi separado da farinha mediante centrifugação em centrífuga modelo HT da International Equipment CO., a 11.000 rpm durante 20 minutos.

Finalmente, elaborou-se uma curva de absorção para todas as amostras de óleos pigmentados (Figuras 2, 3 e 4). Procedeu-se a leitura da densidade ótica para cada amostra, em espectrofotômetro VARIAN TECHTRON, Mod. 635, no comprimento de onda de 485 mn.

O conteúdo de pigmentos em óleo foi calculado usando-se a fórmula de Kelley & Harmond (1972) citados por CHEN & MEYERS (1982 a):

$$\text{mg de astaxantina} / 100\text{g de óleo pigmentado} = AD' \cdot 10^5 / 100 \cdot d \cdot S \cdot E_{1\text{cm}}^{1\%}$$

onde :

A = absorvância

D' = diluição múltipla

d = largura da cubeta (cm)

S = gravidade específica (0,86 para o óleo de soja)

$E_{1cm}^{1\%}$ = coeficiente de extinção (2.155 para o óleo de soja)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de carapaças cruas resultaram numa extração mínima de pigmentos quando comparada com as amostras cozidas, o que significa que a cocção pode provocar uma quebra de ligação do complexo carotenoproteína, facilitando assim a extração. Portanto, este resultado comparativo nos levou a utilizar apenas amostras de carapaças cozidas.

A farinha de lagosta *P. argus* com granulometria de 2 mm foi aquela que apresentou uma extração de pigmentos em óleo mais satisfatória, embora o rendimento de óleo pigmentado tenha sido aquém do esperado. Por outro lado, quando usou-se uma farinha com granulometria de 3 e 4 mm, a recuperação de óleo foi superior porém a extração de pigmento foi bastante inferior. Quando utilizou-se farinha com granulometria de 1 mm, a extração de pigmentos foi superior àquela com granulometria de 2 mm, entretanto o rendimento do óleo foi consideravelmente inferior.

Relacionando-se o rendimento do óleo pigmentado com o teor de umidade da farinha, pode-se observar pela Tabela 1 que um maior rendimento (68,0%) foi verificado quando se trabalhou com o maior teor de umidade experimentado que foi de 55,0% (0 a 1 hora de secagem). Quando a farinha continha umidade mais baixa, ou seja, quando variou na faixa de 34,0 até 22,0 % (2 a 6 horas de secagem), observou-se um rendimento de 50,0% de óleo recuperado. Observou-se que à medida que o teor de umidade da farinha decresceu (maior tempo de secagem) o rendimento do óleo recuperado diminuiu, passando o óleo a ocupar parte do lugar da água que foi evaporada, ficando portanto mais preso.

Chen & Meyers (1982a) reportaram que a quantidade de óleo recuperado foi da ordem de 94,0 % quando imprimiu-se uma rotação de 11.000 rpm a uma temperatura de 0°C. No presente trabalho obteve-se

um rendimento inferior, entretanto, a temperatura da mistura (farinha + óleo) utilizada durante a centrifugação foi de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, o que pode ter influenciado na recuperação do óleo.

Inoue *et al.* (1988), usando óleo de soja pigmentado, obtiveram uma concentração de 40 vezes maior em relação às extrações usuais. Entretanto, os referidos autores realizaram uma concentração dos pigmentos em celulose microcristalina e éter de petróleo.

Logo que a farinha era elaborada, procedia-se à extração em óleo, pois observou-se que os pigmentos carotenóides sofriam um rápido processo de oxidação, devido ao aumento da área de contato com o oxigênio.

A oxidação é a principal causa da degradação dos carotenóides nos alimentos. É provável que a estabilidade dos pigmentos nos tecidos vivos intactos seja função da permeabilidade da célula e da presença de compostos protetores. Por exemplo, o "licopeno" dos tomates é bastante estável, porém o extrato purificado é bastante instável e em alguns tecidos existem enzimas que degradam os carotenóides (Clydesdale & Francis, 1985).

Observamos uma maior extração de pigmentos para farinhas com menor teor de umidade, atingindo uma concentração de 5,28 mg de astaxantina/100g de óleo pigmentado quando a umidade da farinha era de 24,0% (Tabela 1). Quando a farinha apresentava 55,0% de umidade, esta concentração caiu para 1,95 mg/100g.

Nas análises preliminares observou-se que a quantidade de pigmentos extraídos em amostras com 22,0% de umidade, ou seja, expostas a 6 horas de secagem em estufa com circulação de ar a 60°C foi inferior ao de amostras com tempo de secagem de 5 horas, talvez devido ao processo de oxidação dos pigmentos por um tempo maior de exposição dos resíduos a estas condições. Yamaguchi *et al.* (1987), reportam que a temperatura de 80°C durante 6 horas foi a principal responsável pela degradação dos pigmentos de krill. Nos alimentos processados o mecanismo de oxidação é complexo e depende de vários fatores como presença de oxigênio atmosférico, luz, calor, e da presença de pró e antioxidantes (Clydesdale & Francis, 1976).

Chen & Meyers (1982 *a* & *b* ; 1983), continuaram estudos sobre a estabilidade da astaxantina extraída de resíduos de "crawfish", *Procamburus clarkii*, verificando o efeito de antioxidantes, proteases, ácidos, temperatura, processamento, estocagem, etc., a fim de se obter uma melhor extração e ao mesmo tempo criar-se uma fonte de proteção ao óleo pigmentado através

dos ácidos propiônico e fórmico. O resultado obtido foi uma maior extração de pigmentos devido à propriedade da protease no processo de hidrólise com a conseqüente liberação de pigmentos e, no tocante à utilização dos ácidos, estes atuaram na descalcificação e proteção contra microrganismos devido ao baixo pH atribuído ao óleo. Obtém-se com esses processamentos resultados satisfatórios, todavia os custos para este propósito tornam-se onerosos.

A Tabela 2 apresenta os conteúdos de carotenóides nas amostras estudadas. A lagosta vermelha apresentou uma maior concentração de pigmentos em relação à lagosta verde, sendo 7.73 e 5.50 mg de astaxantina/100g de óleo pigmentado, respectivamente. Porém, as curvas de absorção sugerem que os tipos de carotenóides são semelhantes (Figura 2).

Da mesma forma, as curvas de absorção em óleo de soja, dos camarões rosa e branco apresentaram diferença somente no teor de carotenóides que foi de 12,66 e 9,93 mg de astaxantina/100g de óleo pigmentado, respectivamente (Figura 3).

Entre os caranguejos, o aratu se mostrou com considerável teor de astaxantina, 17.7 mg/100g de óleo, seguido do caranguejo-uçá 3.15 mg/100g e do guaiamum, 2.11 mg/100g de óleo pigmentado (Figura 4). Verificou-se uma coloração amarelada dos pigmentos extraídos do guaiamum, ao passo que a coloração do óleo pigmentado do aratu mostrou-se de um vermelho intenso.

CONCLUSÕES

Logo após a elaboração da farinha, deve-se proceder a extração dos pigmentos em óleo.

As carapaças não devem ser utilizadas cruas para extração de carotenóides.

À medida que a umidade da farinha decresceu, o mesmo se deu com a recuperação do óleo por centrifugação.

Quanto menor a umidade da farinha maior foi a extração de pigmentos, sendo a umidade de 24% aquela que otimizou tal extração.

Dentre todos os crustáceos analisados o aratu foi o que se apresentou com maior teor de astaxantina, 17,70 mg/100g de óleo e de coloração mais

vermelha e, em ordem decrescente, foi seguido do camarão rosa, 12,66 mg/100g de óleo, camarão branco, 9,93 mg/100g, lagosta vermelha, 7,73 mg/100g de óleo, lagosta verde, 5,50 mg/100g de óleo, caranguejo-uçá, 3,15 mg/100g de óleo e por último do guaiamum com 2,11 mg/100 de óleo pigmentado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLYCESDALE, S. M. & FRANCIS, S. J. - Carotenoids. *In: Principles of Food Science*. Part I. J. Food Chemistry., O. R. Fennema (ed.), New York, Ed. Marcel Dekker, Cap. 9, 1976.
- CLYCESDALE, S. M. & FRANCIS, S. J. - Pigmentos, p. 447-495. *In: Introduccion a la Ciencia de los Alimentos*, O. R. Fennema (ed.), Ed. Reverté S. A., Barcelona, Espanã, 1985.
- CHEN, H. M. & MEYERS, S. P. - Effect of Antioxidants on Stability of Astaxanthin Pigment in Crawfish Waste and Oil Extract. - *J. Agric. Food Chem.*, v.30, p. 469-473, 1982 a.
- CHEN, H. M. & MEYERS, S. P. - Extraction of Astaxanthin Pigment from Crawfish Waste Using a Soy Oil Process. *J. Agric. Food Sci.*, v. 47, p. 892-896 e 900, 1982 b.
- CHEN, H. M. & MEYERS, S. P. - Ensilage Treatment of Crawfish Waste for Improvement of Astaxanthin Pigment Extraction. *J. Food Sci.*, v. 48 p.1516-1520 e 1555, 1983.
- EMODI, A. - Carotenoids - Properties and Applications. *Food Technol.*, v. 32, n. 5, p. 38-42, 78 e 79, 1978.
- GOODWIN, T. W. - Biochemistry of Pigments, p.101-140. *In: The Physiology of Crustacea*. Talbot H. Waterman. v.1, 670 p, Academic Press. New York and London. 1960.

- INOUE, T. ; SIMPSON, K. L. ; TANAKA, Y. & SAMESHIMA, M. - Condensed Astaxanthin of Pigmented Oil from Crawfish Carapace and Its Feeding Experiment. **Nippon Suisan Gakkaishi**, v. 54, n. 1, p. 103-106, 1988.
- KATAYAMA, T.; IKEDA, N. & HARADA, K. - I - Carotenoids in Sea Breams, *Chrysophrys major*, Temmick and Sehlegel - I. **Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.**, v. 31, n. 11, p. 947-952. 1965.
- MAOKA, T. ; KATSUYAMA, N. ; KANEKO, N. & MATSUNO, T. - Stereochemical Investigation of Carotenoids in the Antarctic Krill, *Euphausia superba*. - **Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.**, v. 51, n. 10, p. 1670-1673, 1985.
- WILLSTAETTER, R. - Carotenoids. *In: Introducción a la Bioquímica de los Alimentos*. BRAVERMAN, J. B. S. (ed.) Barcelona, Omega, 355p. 1967.
- YAMAGUCHI, K.; MORI, T.; MURAKAMI, M.; KONOSU, S.; KAJIYAMA, T. & YAMAMOTO, H. - Thermal Decomposition of Krill Carotenoids With Special Reference to Supercritical Carbon Dioxide Extraction. - **Nippon Suisan Gakkaishi**, v. 53, n. 12, p. 22 e 81, 1987.

TABELA 1

Dados preliminares sobre o tempo de secagem, umidade da farinha, rendimento de óleo recuperado e conteúdo de carotenóides do cefalotórax de *P. argus*

Tempo de secagem (h)	Umidade da farinha (%) recuperado	Rendimento de óleo	Pigm. extraídos (mg astaxantina/100g de óleo)
00	55,0	68,0	1,95
01	40,0	68,0	2,04
02	34,0	55,0	1,83
03	28,0	50,0	2,91
04	26,0	55,0	3,15
05	24,0	50,0	5,28
06	22,0	50,0	3,85

TABELA 2

Conteúdo de pigmentos carotenóides em amostras de carapaças de lagosta, camarão e caranguejo

Amostra	Conteúdo de pigm. carotenóides (mg astaxantina/100g carapaça)
Lagosta vermelha	7,73
Lagosta verde	5,50
Aratu	17,7
Caranguejo-uçá	3,15
Guaiamum	2,11
Camarão branco	9,93
Camarão rosa	12,66

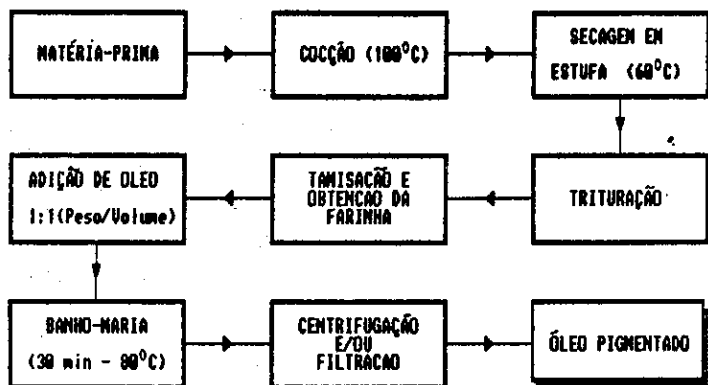


FIGURA 1. Fluxograma da extração de carotenóides em óleo de soja.

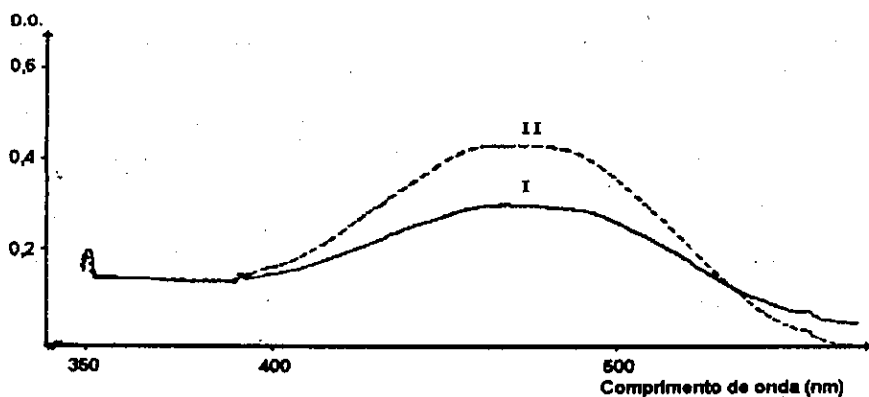


FIGURA 2. Comparação gráfica entre as curvas de absorção de óleos pigmentados de lagosta verde (I) e vermelha (II)

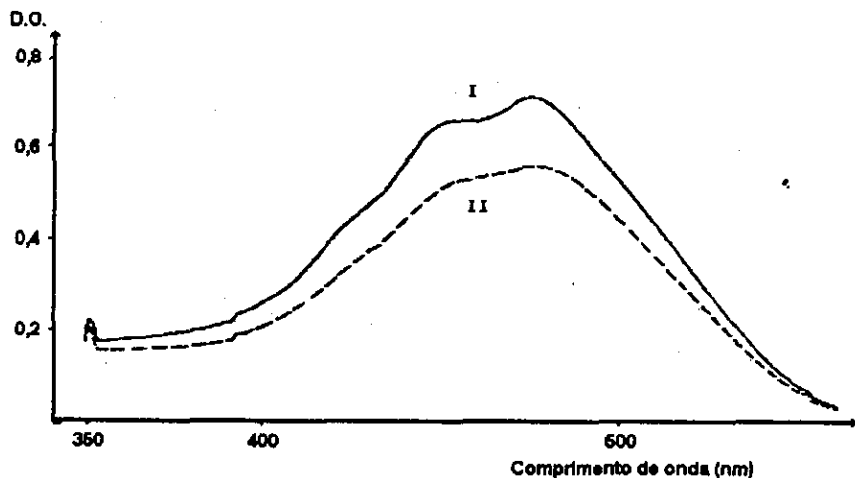


FIGURA 3. Comparação gráfica entre as curvas de absorção de óleos pigmentados de camarões rosa (I) e branco (II).

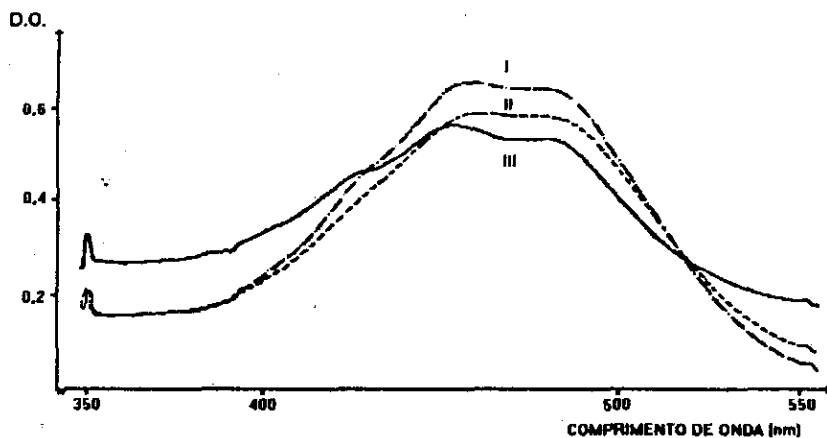


FIGURA 4. Comparação gráfica entre as curvas de absorção de óleos pigmentados dos caranguejos aratú (I) e guaimum (II).