

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

LUCAS BARBOSA BRANDÃO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DIMENSIONAMENTO DE
UM REATOR BATELADA PARA EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA DE RESÍDUOS
DO CAMARÃO BRANCO DO PACÍFICO (*L. vannamei*)**

SÃO CRISTÓVÃO (SE)

2020

LUCAS BARBOSA BRANDÃO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DIMENSIONAMENTO DE
UM REATOR BATELADA PARA EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA DE RESÍDUOS
DO CAMARÃO BRANCO DO PACÍFICO (*L. vannamei*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Diego de Freitas Coêlho

SÃO CRISTÓVÃO (SE)

2020

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

Brandão, Lucas Barbosa
B817d Determinação de parâmetros cinéticos e dimensionamento de um reator batelada para extração astaxantina de resíduos do camarão branco do Pacífico (*L. vannamei*) / Lucas Barbosa Brandão ; orientador Roberto Rodrigues de Souza. - São Cristóvão, 2020.
66 f. :il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia química. 2. Camarões (Animal). 3. Extração (Química). 4. Antioxidantes. I. Souza, Roberto Rodrigues de, orient. II. Título.

CDU 66.07

LUCAS BARBOSA BRANDÃO

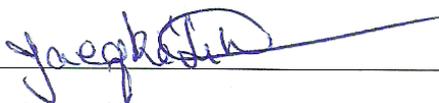
**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DIMENSIONAMENTO
DE UM REATOR BATELADA PARA EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA DE
RESÍDUOS DO CAMARÃO BRANCO DO PACÍFICO (*L. vannamei*)**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 18 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza – Orientador
Universidade Federal de Sergipe - UFS



Prof. Dr. Jacqueline Rêgo da Silva Rodrigues
Universidade Federal de Sergipe - UFS



Prof. Dr. Cristina Ferraz Silva
Universidade Federal de Sergipe - UFS

RESUMO

Durante o processo de beneficiamento do camarão, os resíduos gerados apresentam diversas moléculas com grande potencial econômico quando recuperadas, entre elas, temos a astaxantina. A astaxantina é um pigmento natural de cor vermelha amplamente empregado na aquicultura como aditivo na alimentação de salmonídeos (salmões e trutas). O mercado comercial é dominado pela astaxantina sintética e uso de solventes orgânicos. Todavia, nos últimos anos, alternativas vêm sendo buscadas para que a produção de astaxantina natural seja possível, tornando-se uma opção e um substituto à astaxantina sintética. A extração de astaxantina com óleos vegetais/éster de óleos vegetais é um desses métodos. O método aproveita a lipossolubilidade da astaxantina para a obtenção da molécula. O objetivo do presente trabalho foi dimensionar um reator batelada para extrair astaxantina dos resíduos de camarão-branco do Pacífico (*Litopenaeus vannamei*). Para isso, foram realizados experimentos em escala de bancada para avaliar a influência da temperatura, da razão de solvente/resíduo e da agitação no rendimento de extração e determinar o solvente ótimo e as condições ótimas de obtenção de astaxantina. Os melhores resultados encontrados foram 128,47 µg/g para a extração em óleo de soja e 107,16 µg/g para a extração em éster metílico de óleo de soja. Em baixas temperaturas (30° e 60°C), o éster metílico apresentou melhor rendimento de extração do que em óleo de soja devido a sua baixa viscosidade. Já em altas temperaturas (90°C), o rendimento das duas extrações foi semelhante. Todavia, o custo de obtenção do éster fez com que o óleo seja uma melhor alternativa como solvente de extração. A extração foi bem representada por um modelo cinético de primeira ordem com degradação. Os valores para as velocidades específicas de reação, k_1 e k_2 , de $3,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e serviram como base para o dimensionamento de um reator batelada para extração de astaxantina prevendo uma 50g de astaxantina/dia. O volume do reator necessário para o processo foi de 1,5 m³, considerando uma margem de segurança de 30%. A relação dos parâmetros geométricos do reator de bancada/ reator ficaram em 10x maior. O dimensionamento do reator é uma ótima maneira de aliar a recuperação de moléculas com grande valor comercial e aplicação com a redução do descarte de poluentes no meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Astaxantina; extração; resíduos de camarão.

ABSTRACT

During the process of processing the shrimp, the waste generated has several molecules with great economic potential when recovered, among them, we have astaxanthin. Astaxanthin is a natural red pigment widely used in aquaculture as an additive in the diet of salmonids (salmon and trout). The commercial market is dominated by synthetic astaxanthin and the use of organic solvents. However, in recent years, alternatives have been sought to make the production of natural astaxanthin possible, becoming an option and a substitute for synthetic astaxanthin. Extraction of astaxanthin with vegetable oils/vegetable oil ester is one such method. The method takes advantage of the liposolubility of astaxanthin to obtain the molecule. The objective of the present work was to design a batch reactor to extract astaxanthin from the Pacific white (*Litopenaeus vannamei*) residues. For this, bench scale experiments were carried out to evaluate the influence of temperature, solvent/residue ratio and agitation on the extraction yield and to determine the optimal solvent and optimal conditions for obtaining astaxanthin. The best results found were 128.47 $\mu\text{g/g}$ for soy oil extraction and 107.16 $\mu\text{g/g}$ for soy oil methyl ester extraction. At low temperatures (30° and 60°C), the methyl ester showed better extraction yield than in soybean oil due to its low viscosity. At high temperatures (90°C), the yield of the two extractions was similar. However, the cost of obtaining the ester made the oil a better alternative as an extraction solvent. The extraction was well represented by a first order kinetic model with degradation. The values for the specific reaction speeds, k_1 and k_2 , of $3.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $1.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and served as a basis for the design of a batch reactor for extraction of astaxanthin predicting a 50g of astaxanthin/day. The volume of the reactor required for the process was 1.5 m^3 , considering a safety margin of 30%. The ratio of the geometric parameters of the bench reactor /reactor was 10x higher. The sizing of the reactor is a great way to combine the recovery of molecules with great commercial value and application with the reduction of the discharge of pollutants in the environment.

KEYWORDS: astaxanthin; extraction; shrimp waste

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camarão da espécie <i>L. vannamei</i>	4
Figura 2 – Fluxograma do beneficiamento do camarão	5
Figura 3 – Fluxograma da extração/produção de moléculas de interesse a partir dos resíduos de camarão.....	6
Figura 4 – Síntese de carotenoides em crustáceos.....	8
Figura 5 – Estrutura da Astaxantina na forma livre.....	9
Figura 6 – Isômeros configuracionais da astaxantina. a) 3S,3'S astaxantina, b) 3R, 3'S astaxantina e c) 3R, 3'R astaxantina.....	9
Figura 7 – mecanismo de ação da molécula de astaxantina nas membranas celulares	10
Figura 8 – Métodos de contato entre sólido e solvente na lixiviação. A) imersão, B) percolação, C) maceração.	13
Figura 9 – Princípio de similaridade para um reator batelada agitado. (B, largura do defletor; C, folga inferior do impulsor; D, diâmetro do impulsor; T, diâmetro do tanque; Z, altura do líquido.)	22
Figura 10 – Resíduo do camarão branco do Pacífico triturado e congelado.	23
Figura 11 – Representação esquemática do experimento.....	25
Figura 12 – Viscosímetro Cannon – Fenske.....	25
Figura 13 – Gráfico de potência de agitação geral.	31
Figura 14 – Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina com óleo de soja. Onde L é linear e Q é quadrático.....	35
Figura 15 – Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina com éster metílico de óleo de soja. Onde L é linear e Q é quadrático.	36
Figura 16 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina à 90°C para o éster metílico.	38
Figura 17 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina à 90°C para óleo de soja.	39
Figura 18 – Óleo de soja pigmentado obtido em extrações de 90°C (à esquerda) e de 60°C (à direita).....	39

Figura 19 – Rendimento de astaxantina dos óleos de soja e éster metílico de soja para diferentes agitações.	40
Figura 20 – Efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento de extração a 60°C.....	41
Figura 21 – Efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento de extração à 90°C.....	41
Figura 22 – Rendimento de astaxantina dos óleos de soja e éster metílico de soja para diferentes razões solvente/resíduo.....	42
Figura 23 – Gráfico de superfície relacionando agitação (rpm), razão solvente/resíduo e rendimento ($\mu\text{g/g}$) para o éster metílico de óleo de soja (A) e o óleo de soja (B).....	43
Figura 24 – Perfil da função desejabilidade para o éster metílico de óleo de soja.....	44
Figura 25 – Perfil da função desejabilidade para o óleo de soja.	45
Figura 26 – Gráfico de rendimento de extração por custo para a extração com éster metílico de óleo de soja à 30°C.	46
Figura 27 – Gráfico de rendimento de extração por custo para extrações com éster metílico de óleo de soja ensaios de razão de 2.	46
Figura 28 – Gráfico de rendimento de extração por custo para a extração com óleo de soja à 90°C.	47
Figura 29 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina na condição otimizada para óleo de soja.....	49
Figura 30 – Cinética de reação da astaxantina para a partícula (C_s), para o líquido (C_l) e de degradação (C_d).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cor característica dos pigmentos carotenoides.....	7
Tabela 2 - Custos para produção de astaxantina de diferentes fontes.	11
Tabela 3 – Planejamento experimental 3 ³ fatorial para a extração de astaxantina.....	24
Tabela 4 – Dados de calibração do picnômetro com a água.	31
Tabela 5 – Dados da picnometria para óleo de soja e éster metílico de soja a 30°C.....	32
Tabela 6 – Dados da picnometria para óleo de soja e éster metílico de soja a 60°C.....	32
Tabela 7 – Dados da picnometria para óleo de soja e éster metílico de soja a 90°C.....	32
Tabela 8 – Dados de viscosidade para o éster metílico e óleo de soja nas temperaturas de 30,60 e 90°C.	32
Tabela 9 – Rendimento máximo de astaxantina durante processo de extração com óleo de soja e éster metílico do óleo de soja em diversas condições.....	33
Tabela 10 – Comparação entre a extração de astaxantina utilizando diversos métodos de extração.....	34
Tabela 11 - Potência útil de aquecimento e agitação.....	45
Tabela 12 - Cinética de extração da astaxantina na condição otimizada.....	48
Tabela 13 – Valores ótimos da extração de astaxantina.	50
Tabela 14 – Considerações feitas para o projeto do reator de extração de astaxantina.....	50
Tabela 15 – Medidas geométricas do reator de bancada.	52
Tabela 16 – Coeficientes para o cálculo do n° de potência corrigido para sistemas sem defletores e $Re > 300$	52
Tabela 17 – Dados dos sistemas de bancada (1) e do sistema ampliado.....	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CAMARÃO LITOPENAEUS VANNAMEI	4
2.2 BENEFICIAMENTO DO CAMARÃO E PRODUÇÃO DE RESÍDUOS	5
2.3 CAROTENOIDES	6
2.4 ASTAXANTINA	8
2.5 APLICAÇÕES DA ASTAXANTINA E MERCADO COMERCIAL	10
2.6 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA	12
2.6.1 Extração por fluidos supercríticos	13
2.6.2 Extrações por processos biotecnológicos	14
2.6.3 Extração assistida por ultrassom	15
2.6.4 Extração assistida por microondas	15
2.6.5 Extração por alta pressão	15
2.6.4 Extração por solventes orgânicos	16
2.6.5 Extração por solventes verdes	16
2.7 DIMENSIONAMENTO DE REATORES	18
2.7.1 Modelos matemáticos	18
2.7.2 Projeto de reatores	21
2.7.3 Ampliação de escala	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 RESÍDUOS DE CAMARÃO	23
3.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAMARÃO	23
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	23

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA.....	24
3.4.1 Picnometria	24
3.4.2 Viscosimetria.....	25
3.5 EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA.....	26
3.6 ANÁLISE DE CUSTOS.....	27
3.7 EXTRAÇÃO EXAUSTIVA.....	27
3.8 MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	28
3.9 DIMENSIONAMENTO DE UM REATOR BATELADA.....	29
3.10 AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO ÉSTER METÍLICO DO ÓLEO DE SOJA.....	31
4.1.1 Picnometria	31
4.1.2 Viscosimetria.....	32
4.2 EXTRAÇÕES DE ASTAXANTINA.....	32
4.3 EFEITO DA TEMPERATURA	36
4.4 EFEITO DE AGITAÇÃO	39
4.5 EFEITO DA RAZÃO DE SOLVENTE/RESÍDUO.....	42
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	43
4.7 ANÁLISE DE CUSTO.....	45
4.8 MODELOS CINÉTICOS	48
4.9 DIMENSIONAMENTO DE REATOR BATELADA.....	50
4.10 AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....	51
5 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O camarão é um dos principais produtos da aquicultura, devido ao seu alto volume de produção que representa 20% do mercado mundial (Silva, 2016). Em 2015, a produção mundial de camarões superou 8 milhões de toneladas enquanto a produção nacional foi estimada em 104 mil toneladas. A espécie *Litopenaeus vannamei*, conhecida como camarão branco do Pacífico, foi responsável por 90% da produção mundial e é espécie mais cultivada no Brasil (Senapati *et al.*, 2017; Fao, 2018).

O processamento do camarão gera grandes quantidades de resíduos fazendo com que a atividade seja uma fonte significativa de poluição ambiental. Entretanto, os resíduos gerados têm em sua constituição compostos com alto valor agregado quando recuperados. Entre esses compostos são encontrados proteínas (18-40%), quitina (14-30%), minerais (15-35%), além de carotenóides e lipídios (Ambigaipalan e Shahidi, 2017).

Carotenoides são definidos como pigmentos naturais a partir dos quais as colorações amareladas, avermelhadas e alaranjadas são obtidas (Zhang *et al.*, 2019). O principal carotenoide encontrado no resíduo de processamento do camarão é a astaxantina, representando entre 65 a 98% dos carotenóides presentes (Prameela *et al.*, 2017).

A astaxantina ($C_{40}H_{52}O_4$) é encontrada em crustáceos (camarões e lagostas), peixes (como trutas e salmões) e pássaros (como flamingos). Podendo também ser produzida por microalgas (*Haematococcus pluvialis*, *Chorella zofingiensis*), leveduras (*Phaffia rhodozyma*) e bactérias marinhas (*Agrobacterium aurantiacum*) e apresenta um grande valor comercial (Nguyen, 2013; Shah *et al.*, 2016; Zuluaga *et al.*, 2018).

Entre suas principais aplicações encontram-se: a suplementação na alimentação de peixes para obtenção de cores comercialmente desejáveis (Mussagy *et al.*, 2019), como corante natural na indústria alimentícia (Montero *et al.*, 2016), em cosméticos pelo seu efeito antienvelhecimento e na indústria farmacêutica (Koller *et al.*, 2014; Prameela *et al.*, 2017), onde sua capacidade oxidante tem chamado atenção por permitir a diminuição do risco do aparecimento de diversas doenças (Zhao *et al.*, 2016; Prameela *et al.*, 2017).

A produção de astaxantina é dominada pela síntese química, através de complexas reações que empregam solventes orgânicos. A astaxantina sintética representa 95% do mercado global e o seu valor de venda varia entre US\$ 2500-7000 dólares por quilograma, dependendo da pureza. Contudo, a síntese química é um processo caro, inflexível, e que nos últimos anos,

levanta discussões sobre segurança alimentar e a poluição ambiental pelo uso dos solventes orgânicos (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Panis e Carreon, 2016).

A crescente demanda da população pela utilização de ingredientes/produtos de origem natural fez com que tecnologias alternativas começassem a surgir com o intuito de produzir a astaxantina natural. Entre os processos alternativos de obtenção de astaxantina podemos citar: a extração por óleos vegetais (Óleo de palma, girassol, entre outros), (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Prameela *et al.*, 2017) a extração por processos biotecnológicos (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Prameela *et al.*, 2017), extração assistida por ultrassom (UAE) (Grosso *et al.*, 2015; Prameela *et al.*, 2017; Saini e Keum, 2018), a extração por meio de fluídos supercríticos (Razi Parjikolaei *et al.*, 2017; Saini e Keum, 2018), entre outros.

A extração por óleos vegetais, tem como objetivo separar da matriz sólida moléculas de interesse aproveitando a solubilidade da astaxantina, molécula apolar e lipossolúvel, em óleo para gerar um produto composto entre o óleo e a astaxantina (Martins e Ferreira, 2017). Todavia, os óleos em geral apresentam uma alta viscosidade que pode limitar a extração. Existem formas de contornar este problema, uma delas é a utilização de aquecimento durante o processo de extração. Outra maneira é o emprego de ésteres metílicos dos óleos para extração da astaxantina.

Ao longo dos últimos anos, diversos autores utilizaram óleos vegetais para extrair a astaxantina de resíduos de camarão (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Hooshmand *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2018). Todavia, poucos trabalhos abordam a descrição fenomenológica do processo de extração, buscando apenas determinar as condições ótimas através da técnica de superfície de resposta ou mostrar as influências de certos parâmetros sobre a extração.

Existem diversas abordagens matemáticas que podem ser usadas para modelar um processo de extração por óleos vegetais. As principais modelagens matemáticas empregam a lei de difusão de Fick, as equações cinéticas químicas ou equações empíricas para o melhor entendimento do fenômeno e posterior obtenção de parâmetros para otimizar e dimensionar o processo.

Assim, o presente trabalho busca aproveitar a quantidade significativa de resíduos do processamento de camarão para obter astaxantina através da extração por meio do óleo de soja ou éster metílico de óleo de soja (uma alternativa) em um reator batelada. E a partir dos dados obtidos, dimensionar um reator em escala piloto para extração de astaxantina com possíveis aplicações em diversos segmentos da sociedade como pesca de camarões para subsistência, gerando renda e emprego.

Os objetivos específicos definidos para o estudo são:

- Avaliar a cinética da extração sólido-líquido através da influência de parâmetros importantes (temperatura, agitação e razão entre solvente/soluto) sobre o sistema de extração;
- Determinar por meio de técnicas estatísticas o ponto ótimo de extração para as condições estudadas;
- Avaliar qual solvente (óleo de soja ou éster metílico de óleo de soja) apresenta melhor rendimento de extração;
- Determinar o modelo matemático do processo de extração e obter os principais parâmetros deste;
- Dimensionar o reator batelada para extração de astaxantina de resíduos de camarão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CAMARÃO BRANCO DO PACÍFICO

A demanda mundial por pescado tem aumentado significativamente nos últimos anos, devido ao crescente interesse dos consumidores por alimentos mais saudáveis. Dentre os produtos pesqueiros, um dos destaques é o camarão. Ao longo dos últimos anos, a produção de camarão aumentou significativamente e ganhou importância, tornando-se um dos produtos com maiores impactos econômicos no mundo (Razi Parjikolaei *et al.*, 2017).

Esse aumento de produção dos camarões é gerado pelo desenvolvimento da carcinicultura através do qual foi possível obter grandes volumes de produção. A produção mundial de crustáceos em 2016 foi de 11 milhões de toneladas (Fao, 2018).

Conhecido como “camarão branco do Pacífico” ou “camarão cinza”, o *Litopenaeus vannamei* (Figura 1), é a espécie de crustáceo mais importante na indústria da aquicultura. Sua produção anual é responsável por 53,1% da produção mundial de crustáceos e seu valor de mercado está avaliado em U\$ 18 bilhões de dólares (Qiu *et al.*, 2017; Zeng *et al.*, 2017; Gainza *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018).

Apesar da espécie ser nativa da costa do Pacífico, entre o México e o Peru, os seus principais produtores estão localizados no sul e Sudeste da Ásia (como China e Tailândia). Países como Equador, México, Honduras e Brasil também apresentam produção significativa da espécie (Gainza *et al.*, 2018).



Figura 1 – Camarão da espécie *L. vannamei*. Fonte: Ramiro (2017).

A espécie tem como suas principais características uma grande adaptabilidade devido a sua habilidade osmorreguladora que a faz tolerar grandes salinidades (0,5-40%). Além disso, apresenta tolerância a grandes variações térmicas e crescimento rápido. Isso reflete em boa

produtividade e faz com que o camarão *L. vannamei* seja a espécie mais indicada para a criação em fazendas de camarão (Zhang *et al.*, 2016; Ramiro, 2017).

2.2 BENEFICIAMENTO DO CAMARÃO E PRODUÇÃO DE RESÍDUOS

O beneficiamento do camarão ocorre através de 4 etapas (Figura 2). A primeira etapa é a eliminação das impurezas que podem vir com a espécie durante a sua captura. Em seguida, o camarão é classificado por tamanho, embalado e o congelado até a comercialização. Quando não são comercializados inteiros, o camarão é enviado para as 2 outras linhas do processamento. As linhas de camarões descascados por completo e descabeçados, sem o cefalotórax, geram os resíduos de camarão (Silva, 2016).

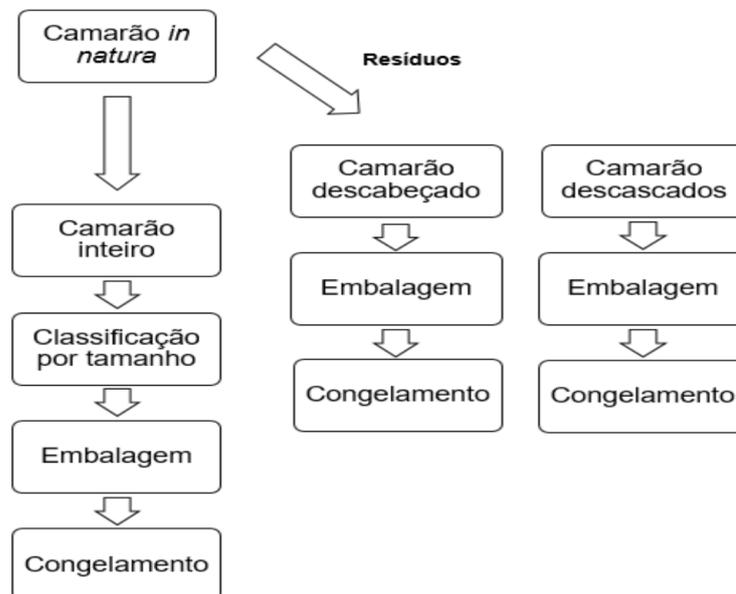


Figura 2 – Fluxograma do beneficiamento do camarão. Fonte: (Silva, 2016).

O beneficiamento do camarão gera de 6 a 8 milhões de toneladas de resíduos anualmente e o descarte dos resíduos (constituídos da cabeça, cauda e carapaça) podem alcançar até 65% do peso inicial do camarão, dependendo da espécie, do tamanho e do tipo de beneficiamento (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Silva, 2016; Mao *et al.*, 2017).

Estes resíduos são altamente poluentes devido à grande carga microbiana associada aos camarões. Logo, antes da eliminação dos resíduos é necessário um tratamento para posterior descarte, acarretando assim em custos adicionais, consequentemente, reduzindo o lucro (Silva *et al.*, 2018).

Os resíduos de camarão apresentam uma grande gama de compostos bioativos com bom valor agregado quando recuperados. Estão presentes em sua composição química proteínas (20 a 40%), quitina (20 a 30%), minerais representados pelo carbonato de cálcio (30-60%).

Além disso, também são encontrados lipídios (0-14%) e carotenóides (Ambigaipalan e Shahidi, 2017; Tan *et al.*, 2020). Assim, esses resíduos servem como matéria-prima de baixo custo para a produção de diversos produtos (Figura 3).

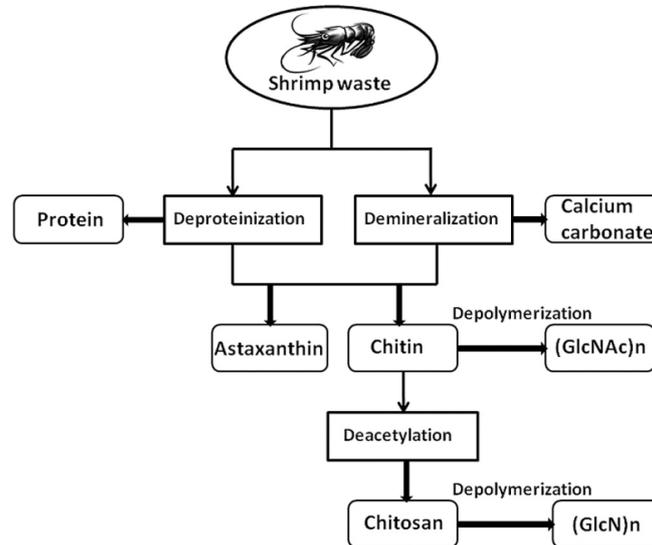


Figura 3 – Fluxograma da extração/produção de moléculas de interesse a partir dos resíduos de camarão. Fonte: Mao *et al.* (2017)

Estudos realizados nos últimos anos conseguiram aproveitar resíduos de diversas espécies de camarão para extrair essas moléculas. Entre eles podemos citar os trabalhos na recuperação de quitina (Souza *et al.*, 2015; Doan *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2019), produção de quitosana (Younes *et al.*, 2014), extração de carotenoides (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2019), produção de proteínas (Linh, 2016; Guo *et al.*, 2019), minerais (Younes *et al.*, 2016), entre outros.

2.3 CAROTENOIDES

Carotenóides são definidos como pigmentos lipossolúveis naturais encontrados em plantas, fungos, algas e bactérias, com mais de 750 estruturas isoladas destas fontes naturais e cerca de 500 estruturas totalmente caracterizadas, podendo ser encontrados em organismos fotossintéticos ou não (Rodriguez-Amaya, 2015; Eggersdorfer e Wyss, 2018; Ngamwonglumlert e Devahastin, 2018).

Estão presentes em todo o reino vegetal sendo os principais pigmentos endógenos de flores, frutas e vegetais, e pigmentos exógenos dos peixes, insetos e pássaros (Lerfall, 2016). São responsáveis pelas colorações entre o amarelo e o vermelho e baseados em sua estrutura são divididos em duas categorias: os carotenos e as xantofilas (Ambati *et al.*, 2014; Lerfall, 2016; Prameela *et al.*, 2017).

Os carotenos são compostos por hidrogênio e carbono, sendo tipos simples de carotenóides e ocorrem em várias formas isoméricas, como alfa (α), beta (β), gama (γ), entre outros. Seus principais representantes são o α e β -caroteno e o licopeno (Ngamwonglumlert e Devahastin, 2018; Mussagy *et al.*, 2019). Já as xantofilas são os carotenóides derivados da oxidação dos carotenos e apresentam maior polaridade do que os carotenos. Neste grupo os principais representantes são a luteína, a zeaxantina e a astaxantina (Saini e Keum, 2018).

Sua estrutura é formada por tetraterpenos, cadeia com 40 carbonos. Esses 40 carbonos, são organizados através de uma estrutura linear de 8 unidades de isopreno de 5 carbonos unidas por ligações covalentes, sendo essenciais para os organismos fotossintéticos, devido as suas propriedades fotoprotetoras, antioxidantes e absorvedoras de luz visível (Lerfall, 2016; Adadi *et al.*, 2018; Mussagy *et al.*, 2019).

A capacidade de absorver luz na região do espectro visível/UV que os carotenóides apresentam deve-se às cadeias de duplas ligações conjugadas que atuam como cromóforos. O espectro de absorção máximo dependerá da quantidade de duplas ligações, sendo que são necessárias ao menos 7 para produzir alguma coloração (Ricardo, 2013; Rodriguez-Amaya, 2015; Ngamwonglumlert e Devahastin, 2018). A Tabela 1 apresenta alguns pigmentos carotenoides e suas cores características.

Tabela 1 – Cor característica dos pigmentos carotenoides. Fonte: modificado (Ngamwonglumlert e Devahastin, 2018).

Pigmento	Nº de duplas ligações conjugadas	Cor
Fitoeno	3	Incolor
ζ -Caroteno	7	Amarelo Claro
Capsantina	10	Vermelho
β - Caroteno	11	Laranja
Bacterioruberina	13	Rosa

Carotenóides são lábeis e podem ser decompostos quando sofrem exposição à luz, ao oxigênio, a altas pressões ou por outros compostos químicos e sua estabilidade é afetada por esterificação e por interação com caroteno-proteínas (Lerfall, 2016).

A principal aplicação de carotenoides é na suplementação da ração de animais, como aves e peixes, e como corante natural na indústria de alimentos e bebidas. Entretanto, nos últimos anos, o consumo de alimentos ricos em carotenóides ganhou foco pois os carotenoides são precursores da vitamina A e tem grande atividade antioxidante (Eggersdorfer e Wyss, 2018; Mussagy *et al.*, 2019). Dessa forma, indústrias farmacêuticas e cosméticas passaram a investir em formulações contendo carotenoides.

A vitamina A é responsável por diversos processos no organismo humano como proteger as células do corpo do estresse oxidativo, o funcionamento da visão, o sistema imunológico, entre outros. Mas, o ser humano não tem a capacidade de sintetizar vitaminas. Dessa forma, é necessária a ingestão de fontes externas e carotenoides são boas fontes (Lerfall, 2016). Todavia, apenas 50 dos 750 carotenoides conhecidos são precursores de vitamina A, sendo o β -caroteno o principal deles (Ricardo, 2013).

Similar ao ser humano, a ocorrência de carotenóides em crustáceos depende dos hábitos alimentares das espécies. O principal representante dos carotenóides nos crustáceos é a astaxantina. A Figura 4 apresenta as vias metabólicas para a síntese de astaxantina em crustáceos.

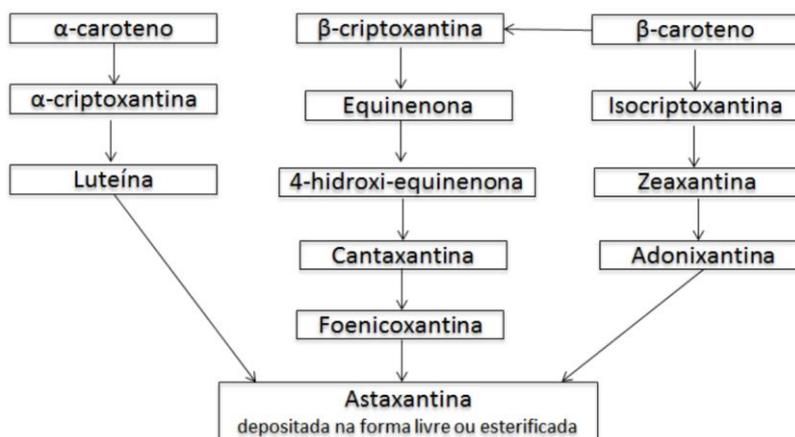


Figura 4 – Síntese de carotenoides em crustáceos. Fonte: Ricardo (2013)

2.4 ASTAXANTINA

A astaxantina (3,3-dihidroxi- β,β -caroteno-4,4-diona; $C_{40}H_{52}O_2$) é um pigmento carotenóide oxigenado responsável pela pigmentação entre vermelho e laranja encontrada em animais aquáticos como salmões, trutas e crustáceos em geral e algumas aves (Ambati *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2018; Routray *et al.*, 2019).

É produzida por algumas algas (como a *Haematococcus pluvialis*) e fitoplânctons (Fakhri *et al.*, 2018), leveduras (*Xanthophyllomyces dendrorhous*) (Kothari *et al.*, 2019), alguns fungos e certas bactérias marinhas (*Agrobacterium aurantiacum*) (Baliatti *et al.*, 2016). Além disso, também pode ser encontrada por isolamento em subprodutos de crustáceos.

Sua estrutura química (Figura 5) consiste em dois anéis aromáticos terminais unidos por uma cadeia de hidrocarbonetos com duplas ligações conjugadas e em cada anel benzênico existe um grupo hidroxila (OH) e um grupo cetônico (Cheng *et al.*, 2019).

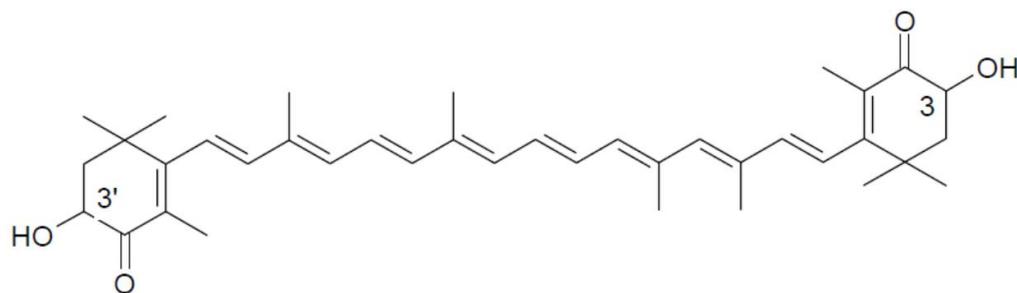


Figura 5 – Estrutura da Astaxantina na forma livre. Fonte: Ricardo (2013).

As duplas ligações da cadeia longa de hidrocarbonetos da astaxantina, que determina sua cor característica, podem existir em 2 configurações, *cis* ou *trans*. Os anéis benzênicos presentes na astaxantina possuem 2 carbonos assimétricos (nas posições 3 e 3'), fazendo com que a astaxantina possua três estereoisômeros. Um par de enantiômeros e uma forma meso (Figura 6) (Ricardo, 2013; Ambati *et al.*, 2014; Prameela *et al.*, 2017).

A astaxantina pode ser encontrada na natureza como estereoisômeros, isômeros geométricos, e nas formas livre e esterificada. Os estereoisômeros (3S,3'S) e (3R,3'R) são os mais abundantes. A forma sintética da astaxantina é uma mistura racêmica entre os dois enantiômeros com a forma meso com uma proporção de 1:2:1 ((3S,3'S);(3R, 3S');(3R,3'R)) (Ambati *et al.*, 2014; Weeratunge e Perera, 2016; Prameela *et al.*, 2017).

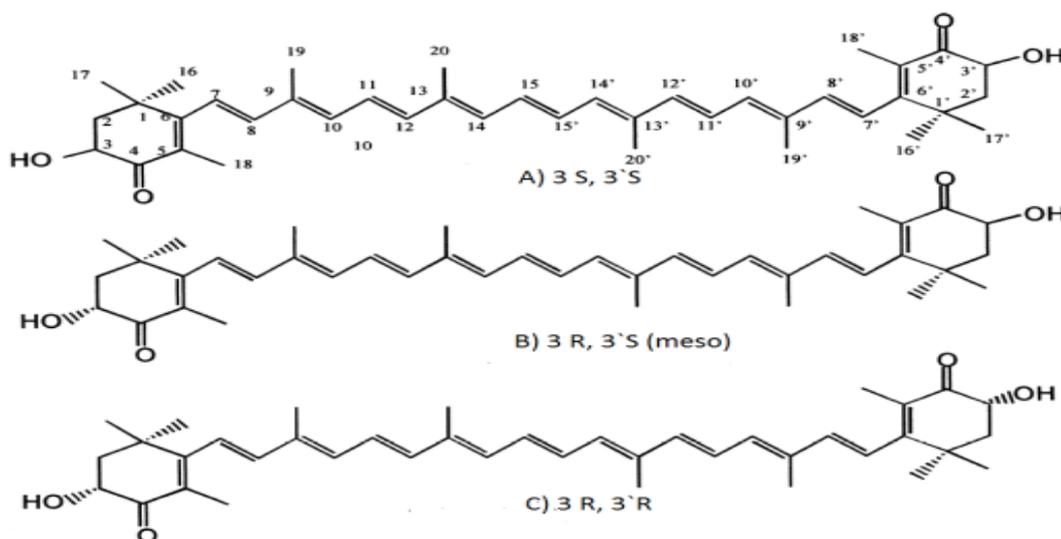


Figura 6 – Isômeros configuracionais da astaxantina. a) 3S,3'S astaxantina, b) 3R, 3'S astaxantina e c) 3R, 3'R astaxantina. Fonte: Ricardo (2013).

As 13 duplas ligações conjugadas conferem a cor vermelho/alaranjado característica da astaxantina e atuam como um forte oxidante ao doar elétrons e reagir com os radicais livres para convertê-los em produtos mais estáveis (Ambati *et al.*, 2014).

Os grupos hidroxila e cetônico juntamente com as ligações duplas conjugadas fazem com que a astaxantina apresente propriedades hidrofílicas e lipofílicas que se ajustam à

membrana celular internamente e na superfície externa (Figura 7). Dessa maneira, ela apresenta uma atividade biológica melhor quando comparada a outros antioxidantes (Ambati *et al.*, 2014; Fakhri *et al.*, 2018). Segundo Razi Parjikolaei *et al.* (2015) a astaxantina apresenta uma atividade antioxidante 10 vezes maior que outros carotenóides como o β -caroteno e a luteína.

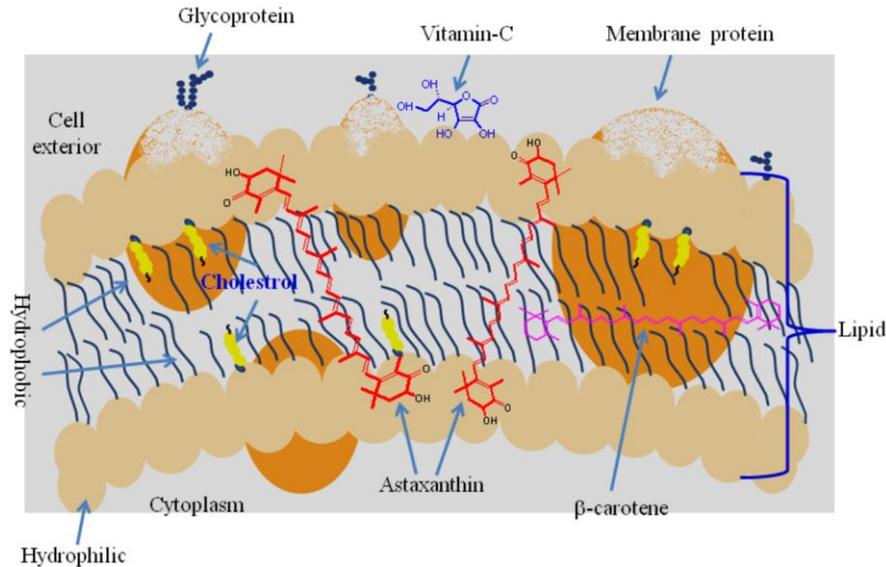


Figura 7 – mecanismo de ação da molécula de astaxantina nas membranas celulares. Fonte: Ambati *et al.* (2014).

2.5 APLICAÇÕES DA ASTAXANTINA E MERCADO COMERCIAL

Essas características fazem a astaxantina ser muito empregada em várias áreas da indústria. A principal utilização é na aquicultura pigmentando as carnes de salmonídeos, trutas e salmões, e de crustáceos. Estes animais não sintetizam o carotenóide, absorvendo-o a partir de sua alimentação e armazenando em músculos, pele e exoesqueletos. Todavia, os animais criados em fazendas não têm acesso natural a fontes de astaxantina. Assim, para atingir uma cor comercialmente aceita pelo consumidor, a astaxantina é empregada por meio da ração (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Shah *et al.*, 2016).

Além disso, vários estudos relatam que a astaxantina aumenta sua tolerância ao estresse oxidativo, melhoram o sistema imune e tem um efeito sobre o crescimento e a sobrevivência das larvas dos crustáceos (Sowmya *et al.*, 2017; Lim *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018). No Brasil, a pigmentação da carne de salmonídeos por meio do uso de rações é permitida por lei. Todavia, não há limites estabelecidos. Normalmente, emprega-se aqueles considerados seguros pela Food Drug and Administration (FDA). Esses limites são de 80 mg de astaxantina por quilograma de ração (Ferreira *et al.*, 2014).

A astaxantina também é empregada como suplemento na alimentação de galinhas mostrando ser eficiente na pigmentação das gemas. Esses estudos ainda relatam melhoras do

tecido muscular da galinha, na saúde, na fertilidade do frango, entre outros (Ohh *et al.*, 2016; Shah *et al.*, 2016).

Na indústria de alimento e bebidas, a astaxantina é usada como corante natural com o intuito de repor a cor natural de determinados alimentos, para colorir alimentos incolores e uniformizar a coloração de determinados produtos alimentícios. Entre os produtos onde é empregada astaxantina temos doces, refrigerantes e sorvetes (Routray *et al.*, 2019).

A indústria de cosméticos utiliza a astaxantina na formulação de cremes para proteção da pele contra danos, devido a sua eficiência de proteção contra a luz ultravioleta, das queimaduras solares e do envelhecimento da pele (Eggersdorfer e Wyss, 2018).

Devido a atividade antioxidante da astaxantina faz com que a astaxantina apresente um efeito preventivo em uma série de doenças. Entre esses efeitos preventivos pode citar a astaxantina como hepatoprotetor (Yang *et al.*, 2015), anticâncer, antidiabetes (Prameela *et al.*, 2017), doenças neurodegenerativas (Kishimoto *et al.*, 2016) e cardiovasculares (Yoshida *et al.*, 2010), entre outras. Assim, a indústria farmacêutica começa a empregar a astaxantina em formulações de medicamentos e em alimento funcional juntamente com a indústria alimentícia.

A produção de astaxantina ocorre, comumente, por 3 vias: a síntese química, a produção biotecnológica e por extração em crustáceos. A síntese química é feita através do emprego de solventes orgânicos, uma técnica cara, inflexível que empregam um solvente tóxico, inflamável e poluente (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015; Routray *et al.*, 2019).

Atualmente, a produção de astaxantina é dominada pela sua forma sintética com mais de 95% do mercado, já que a sua produção envolve custo de produção menores (cerca de U\$1000/kg). A DSM (Dutch State Mines) e a BASF (Baden Aniline and Soda Factory) são as líderes globais do mercado de produção de astaxantina sintética. O resto do mercado, entre 1-3%, a astaxantina é obtida através de microrganismos, principalmente a microalga da espécie *H. pluvialis*. (Panis e Carreon, 2016; Lim *et al.*, 2018). A Tabela 2 apresenta os custos de produção para as diversas fontes de astaxantina.

Tabela 2 - Custos para produção de astaxantina de diferentes fontes. Fonte: Routray *et al.* (2019).

Fontes de Astaxantina	Custo de Produção	Vantagens
Sintética	em torno de 1000 U\$/kg	Mais barata que outras fontes
Algas (principalmente <i>H. pluvialis</i>)	> 3600 U\$/kg	Alto rendimento (> 30 g / kg de biomassa). A pureza da astaxantina produzida é maior do que outros microrganismos
Crustáceos	Entre 95-116 U\$/kg	Altas concentrações

Existem diversas pesquisas que buscam avaliar o tamanho do mercado de carotenoides, em específico da astaxantina. Segundo Mussagy *et al.* (2019), em 2017 o mercado de carotenoides era avaliado em 1,5 bilhões de dólares e espera-se que atinja 2 bilhões até 2022. Entre os carotenoides, o mercado global de astaxantina era o segundo maior. Seu valor era avaliado em U\$ 288,7 milhões e o preço médio de venda variando entre U\$ 2500 – 7000 por kg. A estimativa é que o mercado atinja em 2022 o valor de U\$ 426,9 milhões de dólares, tornando-se o maior mercado entre os carotenoides (Panis e Carreon, 2016; Lim *et al.*, 2018; Mussagy *et al.*, 2019).

Através da Tabela 2 é possível perceber que a astaxantina extraída de crustáceos é uma ótima alternativa a astaxantina sintética. Apesar de não ter no mercado um produto gerado dessas fontes, o baixo valor no custo de produção torna uma excelente opção que nos próximos anos deve ganhar espaço.

2.6 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA

O processo de extração é definido como uma operação de separação fundamentada na diferença de solubilidade, onde um solvente é usado para solubilizar e separar um soluto de outros materiais que apresentem menor solubilidade no referido solvente. Esses processos podem ser divididos em 2 categorias: as extrações sólido-líquido e as extrações líquido-líquido (Berk, 2018).

As extrações sólido-líquido ocorrem com um soluto sendo extraído de uma fase sólida por meio de um solvente. Estas extrações também podem ser denominadas de lixiviação. Já as extrações líquido-líquido ocorrem para a separação de 2 líquidos miscíveis usando um solvente para extrair preferencialmente um dos dois líquidos. São muito utilizadas nas indústrias químicas e farmacêuticas e são também chamadas de particionamento (Berk, 2018).

As extrações sólido-líquido têm atraído grande interesse ao longo dos últimos anos, devido a sua ampla utilização em diversos processos industriais, como na engenharia de alimentos, bioengenharia e na engenharia de polímeros, na indústria farmacêutica, entre outras (Qin *et al.*, 2018).

Entre os processos de extração sólido-líquido, os mais utilizados são a imersão, a maceração e a percolação (Figura 8). Na percolação, o material sólido é disposto como um leito fixo e o solvente transpassa o leito. As principais vantagens do processo são a baixa tensão mecânica no sólido e a capacidade de filtragem do leito fixo, assegurando um extrato relativamente livre do resíduo sólido. Enquanto na maceração e na imersão, o sólido é colocado em contato com o líquido, mergulhando-o no solvente. A diferença principal entre os processos

é a movimentação das fases. Na maceração não ocorre movimentação nem do sólido, nem do solvente. Eles apenas são colocados em contato (Bart e Pilz, 2011).

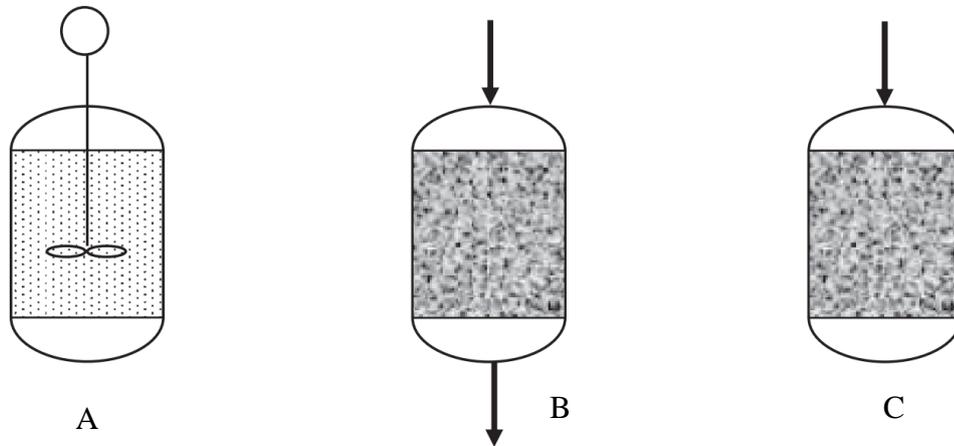


Figura 8 – Métodos de contato entre sólido e solvente na lixiviação. A) imersão, B) percolação, C) maceração. Fonte: Bart and Pilz (2011).

2.6.1 Extração por fluidos supercríticos

Este método de extração aproveita as propriedades físico-químicas de fluidos supercríticos, que se encontram entre os líquidos e gases, para extrair astaxantina e outros carotenoides. Assim, os fluidos supercríticos apresentam baixa viscosidade, alta difusividade e baixa tensão superficial, tornando-se adequado para o processo de extração (Martins e Ferreira, 2017).

O uso de fluidos supercríticos em processos industriais vem crescendo nos últimos anos em decorrência de fatores ambientais e da qualidade dos produtos obtidos. É um processo flexível e possível de trabalhar em baixas temperaturas (Mezzomo e Ferreira, 2016).

Todavia, a extração por fluidos supercríticos não é adequada para amostras contendo quantidades elevadas de água. Além disso, apresenta alto custo de instrumentação e baixo rendimento de carotenoides polares e a necessidade de um modificador para realizar a extração (Grosso *et al.*, 2015; Saini e Keum, 2018).

Pour Hosseini *et al.* (2017) empregaram a técnica por meio de dióxido de carbono (CO₂) para extrair carotenoides da microalga *Dudaliella salina*. As condições otimizadas foram 400 bar de pressão e 55°C de temperatura com um rendimento de 115,43 µg/g de alga seca. Radzali *et al.* (2014) utilizaram o método para extrair astaxantina dos resíduos da espécie *Penaeus monodon* à temperatura de 60°C e pressão de 20 MPa. Obteveram como melhor rendimento de extração 53,17µg/g de resíduo, por meio de CO₂ com metanol como co-solvente.

Mezzomo *et al.* (2013) estudaram a viabilidade de concentrar astaxantina de resíduos de camarões-rosa, avaliando a influência do teor de umidade da matéria-prima, a vazão do

solvente, a temperatura e pressão. O maior rendimento foi obtido 1223 µg/g de resíduo a 300 bar e 60°C.

Em geral, as extrações ocorrem em temperaturas entre 40-60°C e pressões entre 300 a 400 bar, com tempos máximos de 120 minutos, concentrações de arrasto de no máximo 25% v/v e fluxo de CO₂ entre 1 e 5 ml/min (Zaghdoudi *et al.*, 2015; Saini e Keum, 2018).

2.6.2 Extrações por processos biotecnológicos

As extrações dessa categoria podem ser divididas em 2 tipos: as extrações assistidas por enzimas e recuperadas através de fermentação.

A primeira categoria utiliza enzimas hidrolíticas com o intuito de romper as paredes celulares e expor o material intracelular, aumentando, assim, o rendimento de extração. Alguns autores a consideram apenas como um pré-tratamento. Normalmente, são utilizadas pectinase e celulase juntamente com um solvente. (Martins e Ferreira, 2017; Saini e Keum, 2018).

Machado *et al.* (2016) estudaram 3 formulações enzimáticas diferentes com o intuito de extrair astaxantina de microalgas (*Haematococcus pluvialis*). A maior extração foi com uma mistura contendo β-1,3-glucanase e protease do fungo *Trichoderma harzianum* que conseguiu recuperar 83,90% do conteúdo extraível. O uso de enzimas comerciais na recuperação de astaxantina também se mostrou promissora. Sila *et al.* (2012) recuperaram astaxantina pelo processo de hidrólise de resíduos de camarão usando tripsina durante 1 hora a 25°C e alcançaram um rendimento de 93,2 mg/g de resíduo. A principal desvantagem deste método é o custo elevado das enzimas. Além disso, tratamentos enzimáticos, costuma ser um processo lento (Grosso *et al.*, 2015).

A recuperação através da fermentação emprega a ensilagem biológica através de bactérias que produzem ácido lático. É reconhecida como uma técnica segura, pois ao gerarem o ácido no meio o pH é reduzido e a deterioração do resíduo é evitada. Além disso, podem adicionar benefícios a estabilidade dos carotenoides (Martins e Ferreira, 2017; Prameela *et al.*, 2017). Sachindra *et al.* (2007) otimizaram a recuperação de astaxantina através da ensilagem e a comparou com uma extração com solventes. As duas tiveram rendimento muito próximo, (34,05 µg/g, rendimento com solvente, e 31,03 µg/g, rendimento com a fermentação) mostrando ser uma boa opção para obtenção de astaxantina. A principal desvantagem da técnica é o tempo de fermentação.

2.6.3 Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom está em crescente demanda, pois é considerada uma técnica de extração limpa, pelas baixas quantidades de solvente empregada. A técnica emprega a propagação de ondas ultrassônicas (acima de 20 kHz) na matéria. Em líquidos, as ondas ultrassônicas criam ciclos de expansão, conseqüentemente, geram uma cavitação acústica. Esta cavitação leva a um aumento dos poros ou até mesmo à ruptura celular aumentando, desta maneira, a extração (Grosso *et al.*, 2015; Saini e Keum, 2018).

Goula *et al.* (2017) empregaram a técnica junto com óleos vegetais para recuperar carotenoides de resíduos de romã. O estudo conseguiu extrair 0,3255 mg de carotenoide/100g de resíduo de romã (93,8%) com óleo de girassol à 51,5°C, razão de cascas/solvente 0,1 por 30 minutos. O método necessita de cuidados, pois o ultrassom gera calor, logo é necessário controlar a temperatura. As ondas ultrassônicas em excesso podem causar perda de qualidade no produto (Grosso *et al.*, 2015).

2.6.4 Extração assistida por microondas

A técnica de extração assistida por microondas é baseada no princípio de que aumentar a pressão interna no interior das células, levará a ruptura das paredes celulares da molécula, liberando o composto alvo. Além disso, o aumento de pressão modifica propriedades físicas e do tecido biológico, gerando assim, uma melhora na porosidade da matriz que permite melhor penetração do solvente, favorecendo o rendimento de extração. Todavia, é uma técnica com alto consumo de energia (Grosso *et al.*, 2015; Saini e Keum, 2018).

2.6.5 Extração por alta pressão

Conhecida também como, extração acelerada por solventes, a extração por altas pressões é uma técnica desenvolvida nos últimos 10 anos. A técnica utiliza solventes orgânicos pressurizados (entre 99 e 148 atm) à altas temperaturas (entre 50 e 200°C). A alta pressão aplicada faz com que os solventes ultrapassem sua temperatura normal de ebulição. O aumento na temperatura gera maior solubilidade, redução da viscosidade, da tensão superficial e aumento do rendimento de extração (Grosso *et al.*, 2015; Martins e Ferreira, 2017).

Li *et al.* (2017) empregaram a técnica de extração a altas pressões em resíduos da espécie *L. vannamei* com diversos solventes orgânicos em diversas condições de pressão, razão solvente/resíduo, tempo de extração. O melhor resultado encontrado foi para o etanol e necessitou de pouco tempo de extração. Zaghdoudi *et al.* (2015) utilizando metanol e tetra-hidrofurano (2:8), a 40°C, 103 bar de pressão obteve boa recuperação de carotenóides menos

polares, β -caroteno e β criptoxantina em um curto tempo de extração (5 min), e ainda extraiu luteína e zeaxantina com um desempenho razoável. As principais desvantagens dessa técnica estão nos altos custos necessários para os equipamentos de alta pressão e as altas temperaturas contraindicadas a compostos termolábeis (Saini e Keum, 2018).

2.6.4 Extração por solventes orgânicos

A extração por solventes orgânicos representa a técnica mais utilizada para a recuperação de carotenoides e outras moléculas bioativas. É baseada no princípio de que o solvente consegue difundir na matriz sólida e dissolver a molécula de interesse, tornando, dessa maneira, a recuperação do produto de interesse possível. (Martins e Ferreira, 2017).

A seleção do solvente de extração é um fator crucial para a obtenção do maior rendimento de extração possível. Desta maneira, é importante que o composto apresente boa solubilidade no solvente escolhido, não seja volátil, tóxico e inflamável (Martins e Ferreira, 2017; Prameela *et al.*, 2017).

Além disso, parâmetros como temperatura, razão de solvente/resíduo, tamanho de partículas, tempo de extração são importantes para o processo de extração (Poojary e Passamonti, 2015). Entre os solventes mais utilizados para a obtenção de astaxantina a partir de resíduos do camarão estão a acetona, o metanol, o álcool isopropílico e o hexano (Prameela *et al.*, 2017).

Muitos autores empregaram a técnica com o intuito de estudar a recuperação da astaxantina ou outros carotenoides de resíduos de camarão. Entre eles pode citar: Hooshmand *et al.* (2017) empregaram solventes orgânicos, como acetona e hexano, para extrair astaxantina da espécie de caranguejo *Portunus pelagicus* e da espécie de camarão *L. semisulcatus*. Além disso, buscou otimizar a extração através do método de superfície de resposta. Os autores concluíram que o camarão possui maior quantidade de astaxantina e seu melhor solvente de extração foi a acetona com 61,32 $\mu\text{g/g}$ de resíduo. Sachindra *et al.* (2006) estudaram a extração de astaxantina através da espécie *Penaeus indicus* e diversos solventes orgânicos. O melhor rendimento foi dado pela mistura entre isopropanol com hexano (50:50) que aproveitaram as características da molécula de astaxantina (polar/apolar) para extrair maior quantidade.

2.6.5 Extração por solventes verdes

A extração por solventes verdes baseia-se no mesmo princípio da extração de astaxantina por solventes orgânicos, uma vez que a mesma é lipossolúvel e apolar. Este método de extração foi desenvolvido por Chen and Meyers (1982) e utilizou o óleo de soja para a recuperação de carotenóides dos resíduos de camarão (Prameela *et al.*, 2017).

O procedimento consistia em adicionar o óleo vegetal aos resíduos. Na sequência, a mistura é homogeneizada, aquecida e, por fim, o óleo pigmentado com astaxantina é separado da parte sólida através de centrifugação (Prameela *et al.*, 2017). Diversas pesquisas foram realizadas ao longo dos anos com o intuito de desenvolver o processo de extração por meio dos óleos vegetais.

Razi Parjikolaei *et al.* (2015) realizaram estudos para a extração por meio de óleo de girassol e do éster metílico do óleo de girassol dos resíduos do camarão da espécie *Pandalus borealis*. No trabalho em questão, foram obtidos 80 e 60 % de recuperação da astaxantina existentes dos resíduos do *Pandalus borealis* empregando o éster metílico de óleo de girassol e o óleo de girassol, respectivamente. Além disso, no estudo foi feita a avaliação da influência de diversos parâmetros, como a temperatura, o tamanho das partículas e a razão entre solvente/resíduo no processo de extração de astaxantina.

Já Pu *et al.* (2010) avaliaram a extração da astaxantina da espécie *Litopenaeus setiferus* por meio do óleo de linhaça. No estudo, obteve-se o rendimento de 4,83 mg de astaxantina por 100 g de resíduo do camarão. No trabalho, também foram estudadas as taxas de oxidação e degradação da astaxantina no óleo de linhaça entre 30 - 60°C.

Mezzomo *et al.* (2011) empregaram a extração por óleos de soja e de girassol em resíduos de camarão-rosa (*P. brasiliensis* e *P. paulensis*). A extração foi avaliada em duas temperaturas. A primeira extração foi realizada à temperatura ambiente, que foi chamada de extração a frio (OilC) e a segunda foi realizada à 70 °C (OilH). Os resultados obtidos indicaram que à temperatura ambiente, extração a frio, o óleo de soja apresentou um melhor rendimento de extração que o óleo de girassol (44 e 36,4 % p/p, respectivamente). Já na extração à quente, o oposto foi observado, com o óleo de girassol mostrando melhor rendimento (32 e 25,15 % p/p, respectivamente).

Em outros dois trabalhos foi analisado o óleo de palma para a extração de astaxantina dos resíduos de *Penaeus monodon* (Handayani *et al.*, 2008) e da espécie *Farfantepenaeus subtilis* (Silva *et al.*, 2018). Os resultados mostraram um rendimento de 131,7 µg/g à 70°C com tamanhos de partícula entre 80 e 100 mesh e 31,3 µg/g à 70°C, respectivamente. Além disso, modelos cinéticos e de transferência de massa foram propostos para avaliar os rendimentos experimentais e compará-los com aqueles preditos pelos modelos.

2.7 DIMENSIONAMENTO DE REATORES

2.7.1 Modelos matemáticos

A modelagem físico-matemática dos processos de extração é uma poderosa forma para entender o processo e determinar as variáveis necessárias e importantes para projetar equipamentos de extração.

Os estudos sobre extrações sólido-líquido apresentam várias abordagens matemáticas que buscam representar o fenômeno físico presente no sistema de extração. Entre essas abordagens temos aquelas baseadas na transferência de massa, as fundamentadas na cinética química e as obtidas empiricamente para os sistemas estudados (Chan *et al.*, 2014).

O processo de extração sólido-líquido é caracterizado por duas etapas. A primeira etapa é a penetração do solvente no sólido para solubilização do soluto, e a segunda é a transferência pelo mecanismo de difusão das substâncias solubilizadas do interior da partícula sólida até o bulk do solvente (Poojary e Passamonti, 2015).

A determinação da etapa limitante é importante para a modelagem cinética pois determina a abordagem matemática correta para o processo de extração. Normalmente, a segunda etapa é muito mais lenta, sendo o fator limitante do processo de extração e a caracterização do sistema é realizada através da segunda lei de Fick (Equação 1) com as condições iniciais e de contorno (Chan *et al.*, 2014; Poojary e Passamonti, 2015).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Na qual C_A é a concentração da espécie A no sólido (mol/m^3), D_{AB} , a difusividade do soluto A no solvente B (m^2/s) e, r , o raio da partícula (m).

A solução do problema pode ser obtida analítica ou numericamente, dependendo da complexidade das equações envolvidas. Para um sistema em que a resistência externa é negligenciável, assumindo algumas considerações (como sem reação química, difusividade constante ao longo do processo, entre outros) e as condições iniciais e de contorno das Equações (2), (3) e (4), a solução analítica é dada pela Equação (5) (Crank, 1975).

$$t = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall r \quad (2)$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (3)$$

$$t > 0, \quad r = R, \quad C_A = C_A^* \quad (4)$$

$$\frac{C_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 D_{AB} t \right] \quad (5)$$

No qual C_A^* é a concentração na superfície da partícula (mol/m³) e C_{A0} é a concentração inicial do soluto A na matriz (mol/m³). Poojary and Passamonti (2015) utilizam esta modelagem para caracterizar a extração do licopeno nas cascas do tomate. Os autores ainda fazem uma comparação entre a modelagem baseada na transferência de massa com aquelas baseadas em modelos empíricos e cinéticos. Todos os modelos apresentaram bom ajuste com os dados, mas o modelo empírico foi o melhor.

Para sistemas em que a resistência externa é significativa, a modelagem matemática é praticamente a mesma, com exceção da condição na superfície da partícula sólida (Equação 6).

$$t > 0, r = R \quad D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial r} = -\frac{K_c}{K_p} (C_A - K_p C_A^*) \quad (6)$$

Na qual K_p é o coeficiente de partição. Assim, a solução analítica adimensionalizada será Equação (7):

$$\frac{C_A - K_p C_{A\infty}}{C_{A0} - K_p C_{A\infty}} = 4Bi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(\lambda n)}{\lambda n(2\lambda n - \text{sen}(2\lambda n))} \frac{\text{sen}\left(\frac{\lambda n r}{R}\right)}{r/R} e^{-\frac{\lambda n^2 D_{AB} t}{R^2}} \quad (7)$$

Na qual o B_i a relação entre a resistência interna e resistência externa à transferência de massa por difusão (Equação 8), e $C_{A\infty}$ é a concentração do soluto A no líquido (mol/m³).

$$B_i = \frac{k_c R}{D_{AB} k_p} \quad (8)$$

Tsibranska *et al.* (2011) estudando a extração de polifenóis e flavonoides de um híbrido cultivado do gênero *Sideritis* com o uso de uma mistura água/etanol concluíram que o aumento do etanol na razão aumentava a quantidade extraída. Além disso, os autores utilizaram o modelo matemático com resistência interna/externa para descrever o processo, obtendo uma relação entre os dados experimentais e o referido modelo.

Por fim, se o processo de extração tiver a resistência externa como principal influenciadora da taxa de reação, a modelagem é feita através de um balanço de massa global no fluido de extração (Silva *et al.*, 2018), assim, a Equação (9) é obtida

$$\frac{dN_A}{dt} = K_c A (C_{Ae} - C_A) \quad (9)$$

No qual N_A é a taxa de transferência de massa da espécie A (µg/s), C_A e C_{AE} são as concentrações da espécie A no solvente e no equilíbrio, respectivamente, (µg/m³), K_c é o coeficiente de transferência de massa (m/s), A é a área superficial de transferência de massa (m²) e, t é o tempo (s). Considerando um processo em batelada e que o volume será mantido constante, chega-se à Equação (10).

$$C_A = C_{AE} \left[1 - \exp\left(\frac{-K_c A t}{V}\right) \right] \quad (10)$$

No qual V é o volume do sistema de extração (m^3). Este modelo foi empregado por Silva *et al.* (2018) estudando a secagem dos resíduos de camarão da espécie *Farfantepenaeus subtilis* e posterior extração com óleo de palma. A melhor condição encontrada pelos autores para a secagem de resíduos de camarão foi de $70^\circ C$ (o ar de entrada). O rendimento de astaxantina nesta condição foi de cerca de 50,42% da quantidade máxima de astaxantina nos resíduos. Os autores também relataram bom ajuste entre os dados e o modelo estudado.

As leis de taxa reacionária que regem a cinética química também foram estudadas e adaptadas na modelagem da extração por solventes de compostos ativos de fontes naturais, como plantas e resíduos. Os modelos de extração, normalmente, são baseados em taxas de reação de segunda ordem, assumindo a forma da Equação (11) (Chan *et al.*, 2014).

$$\frac{dc_t}{dt} = K_1(c_e - c_t)^2 \quad (11)$$

No qual c_e e c_t são as concentrações do soluto na condição de equilíbrio e no líquido, respectivamente (kg/m^3), K_1 é a constante da taxa de extração de segunda ordem ($m^3/kg s$), aplicando os limites de integração de $t = 0$ até t e de $c = 0$ até c , chega-se à Equação (12).

$$c = \frac{c_\infty^2 K_1 t}{1 + c_\infty K_1 t} \quad (12)$$

Goula *et al.* (2017), estudando sobre a extração de carotenoides dos resíduos de romã empregou um modelo cinético de segunda ordem para saber se era possível representar o fenômeno físico através de uma extração assistida por ultrassom. Os autores encontram um bom ajuste entre os dados e a equação cinética mesmo variando os parâmetros que influenciavam na extração.

Além das abordagens matemáticas baseadas em modelos fundamentais, vários modelos empíricos foram empregados na modelagem de extrações sólido-líquido, entre eles temos o modelo de Peleg (Equação 13). Este modelo foi inicialmente desenvolvido e empregado para curvas de adsorção. Todavia, foi adaptado para a modelagem de extrações por solventes, assim (Poojary e Passamonti, 2015):

$$C = C_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (13)$$

Sendo C é a concentração de soluto (kg/m^3) no tempo t (s), C_0 é a concentração do soluto na condição inicial (kg/m^3), k_1 e k_2 são as constantes de taxa (m^3s/kg) e de capacidade de Peleg (m^3/kg), respectivamente. O parâmetro k_1 é relacionado à taxa de extração no início do processo (B_0) a partir da seguinte relação apresentada na Equação (14).

$$B_0 = \frac{1}{k_1} \quad (14)$$

Já o parâmetro k_2 tem relação com o rendimento máximo de extração, ou de maneira equivalente, a concentração de equilíbrio (C_{eq}) do soluto quando o tempo tende ao infinito, assim tem-se a Equação 15:

$$C_{t \rightarrow \infty} = C_{eq} = \frac{1}{k_2} \quad (15)$$

Kumari *et al.* (2017) investigaram a extração de polifenóis de cascas de batata com a extração assistida por ultrassom. Os autores conseguiram boa taxa de recuperação de compostos fenólicos em comparação com a extração sólido-líquido pura. Também observaram que a equação de Peleg (Equação 13) apresentava boa correlação com os valores experimentais.

Após o conhecimento do fenômeno de extração através da sua modelagem, e consequentemente, de parâmetros importantes no processo de extração, busca-se estabelecer a relação entre estes parâmetros e o reator utilizado.

2.7.2 Projeto de reatores

O projeto de um reator é a combinada entre uma equação de conservação com uma equação de velocidade do processo. Realizando um balanço de massa em um reator batelada, considerando um sistema de mistura perfeita e sendo volume do tanque igual ao volume de controle, a Equação (16) é obtida

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j \int dV \quad (16)$$

Considerando uma espécie reagente A e diferenciando, chega-se à Equação (17).

$$dN_j = -N_{j0} dX_j \quad (17)$$

Substituindo a Equação (17) na Equação (16) e resolvendo por separação de variáveis, chega-se à Equação (18).

$$t_b = N_{j0} \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{(-r_j)V} \quad (18)$$

Considerando a reação à volume constante, é obtida a Equação (19).

$$t_b = C_{j0} \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{(-r_j)} \quad (19)$$

2.7.3 Ampliação de escala

A ampliação de escala dos processos de mistura desempenha um papel muito importante para diversas operações pois o sucesso depende de uma mistura eficaz e de sistemas de mistura projetados de maneira adequada (Mcconville e Kessler, 2019).

O objetivo da ampliação da escala é manter o mesmo tipo de padrão de fluxo em duas unidades distintas através de similaridade geométrica, cinemática e dinâmica. A similaridade geométrica buscar fazer com que as dimensões dos dois sistemas sejam dimensionadas pelas

mesmas proporções em escalas diferentes. A utilização de semelhança cinemática obrigatoriamente carece de semelhança geométrica, além das velocidades dos sistemas nas mesmas proporções. Por fim, a similaridade dinâmica, que para ser empregada necessita das duas outras similaridades adiciona ao sistema que as forças características estejam dimensionadas na mesma proporção (Mcconville e Kessler, 2019).

O princípio de similaridade geométrica é mostrado na Figura 9 e busca fazer com que determinadas razões sejam iguais entre os dois sistemas. Assim, as razões entre os diâmetros do agitador e do tanque (D/T) seria idêntica para os dois sistemas. É possível também através da Figura 9 obter as similaridades mais importantes. Elas são demonstradas na Equação (20).

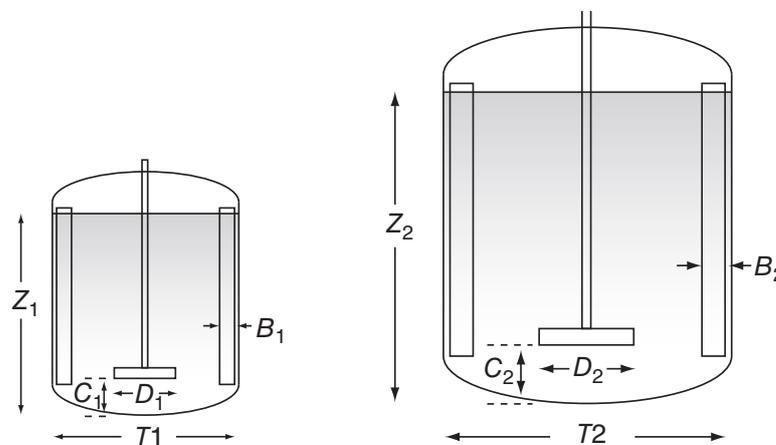


Figura 9 – Princípio de similaridade para um reator batelada agitado. (B, largura do defletor; C, folga inferior do impulsor; D, diâmetro do impulsor; T, diâmetro do tanque; Z, altura do líquido.) Fonte: (Mcconville e Kessler, 2019).

$$\frac{D_1}{T_1} = \frac{D_2}{T_2}, \frac{Z_1}{T_1} = \frac{Z_2}{T_2}, \frac{C_1}{T_1} = \frac{C_2}{T_2}, \frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2} \quad (20)$$

Quando se trabalha com extrações líquido-líquido, transferência de massa, dissolução de sólidos em líquidos, entre outros, costuma-se empregar a relação potência por volume, Equação (21), para a realização da ampliação de escala (Richardson *et al.*, 1999). Logo:

$$\frac{W_1}{V_{T1}} = \frac{W_2}{V_{T2}} \quad (21)$$

Sendo W_1 e W_2 são as potências de agitação (W) dos taques 1 e 2, e V_{T1} e V_{T2} são os volumes de líquido nos tanques (m^3).

Martínez *et al.* (2017) estudando a ampliação de escala para processo de inversão de açúcares por meio de catalisadores. Diferentes critérios de escala foram utilizados, entre eles dosagem de catalisador imobilizado e velocidade de agitação, e analisados em 2 sistemas para conseguir uma ampliação eficiente. Todavia, os autores concluíram que não tinha dados suficientes para descrever a ampliação de escala em larga escala.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 RESÍDUOS DE CAMARÃO

Os resíduos de camarão branco do Pacífico (*Litopenaeus vannamei*), constituídos de cefalotórax e cauda, utilizados foram coletados na cidade de Aracaju (SE, Brasil) de comerciantes locais no mercado municipal Maria Virginia Leite Franco e transportados para o Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM), localizado na Universidade Federal de Sergipe (UFS), em recipiente climatizados com gelo.

3.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAMARÃO

A preparação dos resíduos consistia em 3 etapas. A primeira era a limpeza com água corrente e a separação de possíveis pedaços de carne atrelados a carapaça. Após a limpeza, estes resíduos eram moídos e homogeneizados em triturador comercial (Britânia, MIXER TRIT2). E por fim, amostras de 50 g eram separadas e armazenadas a (-5°C) para posterior utilização. A Figura 10 mostra os resíduos de camarão após serem triturados.

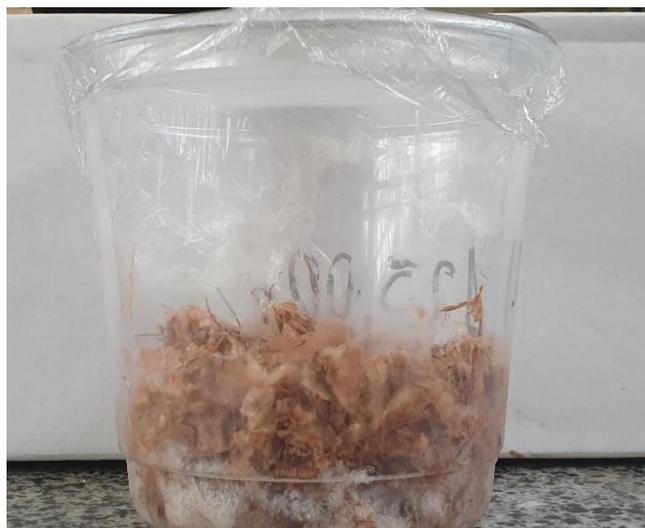


Figura 10 – Resíduo do camarão branco do Pacífico triturado e congelado. Fonte: Próprio Autor.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento 3^3 fatorial completo com réplica no ponto central, onde as variáveis independentes usadas para otimizar o processo de extração foram a temperatura de extração (X1), razão de solvente/resíduo (X2) e a velocidade de agitação (X3) e a variável resposta é dada pela concentração de carotenoides em μg de astaxantina por g de resíduo.

No total, foram realizadas 28 corridas resultantes da combinação dos fatores estudados mais a réplica central. Os limites inferiores e superiores para temperatura foram definidos

baseados no estudo de Rao *et al.* (2007). Os limites para a razão solvente/resíduo e a velocidade de agitação foram definidos com bases nos estudos de Razi Parjikolaei *et al.* (2015). A Tabela 3 apresenta as variáveis estudadas e os níveis que foram empregados nas extrações.

Tabela 3 – Planejamento experimental 3³ fatorial para a extração de astaxantina.

Variáveis	Código	Níveis		
		-1	0	1
Temperatura (°C)	X1	30	60	90
Razão solvente/Resíduo	X2	2	5	8
Velocidade de Agitação (RPM)	X3	250	500	750

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA

3.4.1 Picnometria

A determinação da densidade do óleo de soja e de seu éster foram realizadas através da técnica de picnometria. Esta técnica emprega o método do volume exato e é de grande precisão, pois o cálculo do volume é feito a medida direta da massa de líquido deslocado.

Para utilização da picnometria foram realizadas as seguintes etapas: primeiro foi realizada a calibração do picnômetro através da pesagem do picnômetro vazio (m_{pv}), e logo na sequência, foi feita a pesagem do picnômetro preenchido com água destilada (m_{pc}), cuja densidade é conhecida. Assim, subtraindo-se a massa do picnômetro cheio pela massa do picnômetro vazio e dividindo-se pela densidade da água (d_A), será obtido o volume do picnômetro (V), Equação (22).

$$V = \frac{(m_{pc} - m_{pv})}{d_A} \quad (22)$$

Após, a determinação do volume do picnômetro foram executadas as medidas para a obtenção da densidade do óleo e do éster metílico de óleo de soja. Assim, pesagens da massa referente ao picnômetro cheio do solvente (m_{ps}) foram realizadas, e posteriormente, e os valores encontrados foram utilizados nos cálculos para a obtenção da densidade dos solventes (d) através da diferença entre o picnômetro cheio e vazio dividido pelo volume do picnômetro (Equação 23).

$$d = \frac{(m_{ps} - m_{pv})}{V} \quad (23)$$

3.4.2 Viscosimetria

A análise da viscosidade foi realizada empregando um viscosímetro capilar. Viscosímetros capilares são empregados na inferência da viscosidade de fluidos newtonianos e incompressíveis. O método consiste em medir o tempo necessário para que uma quantidade de fluido leva para escoar através da ação da gravidade em um capilar de raio e comprimento conhecido entre dois reservatórios (Viswanath *et al.*, 2007).

Assim, os experimentos foram realizados em 2 viscosímetros do tipo Cannon – Fenske mergulhados em um banho termostático e com controle de temperatura, como mostra a Figura 11.

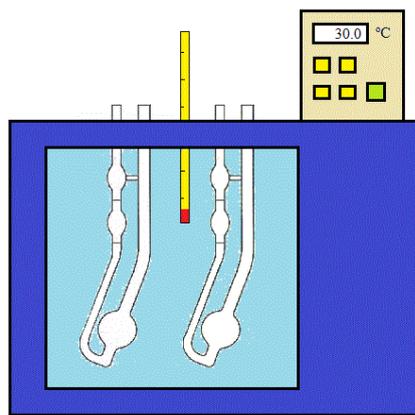


Figura 11 – Representação esquemática do experimento. Fonte: Próprio Autor.

O procedimento experimental consistia em adicionar 20 ml de solventes (óleo de soja e éster metílico do óleo) aos viscosímetros e colocá-los em contato com o banho nas temperaturas de 30, 60 e 90°C. Na sequência, o líquido presente foi succionado até o bulbo 1 e deixado fluir pelo viscosímetro. Com o auxílio de um cronômetro, foi feita a medição do tempo necessário para o líquido fluir da marca A até a marca B, como mostrado na Figura 12. Todas as medidas de viscosidade foram realizadas em duplicata.

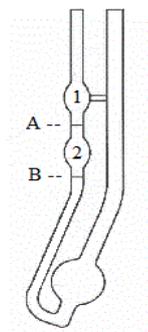


Figura 12 – Viscosímetro Cannon – Fenske. Fonte: Fan (2001)

Os valores de viscosidade em viscosímetros capilares são obtidos empregando a equação de Hagen-Poiseuille:

$$\mu = \frac{\pi \rho g h r^4}{8 V L} t \quad (24)$$

Onde μ é a viscosidade (Pa.s), r é raio do tubo capilar (m), g é a aceleração da gravidade (m/s^2), ρ é a densidade do fluido (kg/m^3), h é a diferença de alturas entre as superfícies do líquido (m), V é o volume do reservatório superior (m^3), L é o comprimento do capilar (m) e t é o tempo gasto para o escoamento (s).

Todavia, a determinação da viscosidade absoluta de um líquido é algo complicado de ser realizado, pois é necessária a determinação precisa dos parâmetros dimensionais de cada viscosímetro. Desta maneira, a determinação da viscosidade foi feita levando-se em consideração a viscosidade de um líquido de referência, neste caso, a água (Miranda-Pinto e Souza, 2006; Viswanath *et al.*, 2007). É obtida, assim, a Equação (25):

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (25)$$

3.5 EXTRAÇÃO DE ASTAXANTINA

As corridas de extração de astaxantina empregando o óleo de soja (marca Soya, obtida no comércio local) e o éster metílico de óleo de soja (adquirido através da empresa Azevedo Óleos) foram executadas baseando-se na metodologia descrita por Sachindra and Mahendrakar (2005).

Elas consistiam em fazer as amostras de 50 g previamente homogeneizadas entrarem em contato com o solvente (óleo de soja ou éster metílico de óleo de soja), conforme definido pelo planejamento, sendo submetidas a aquecimento em banho-maria (Limatec, modelo LT BMU10) e agitação (Fisatom, modelo 713D) durante 6h de extração.

Durante os ensaios de extração, alíquotas de 1 ml foram retiradas em tempos previamente estabelecidos (20, 40, 60, 120, 240 e 360 minutos) com o intuito de acompanhar a concentração de astaxantina no meio extrator. As alíquotas obtidas no sistema de extração foram diluídas no solvente utilizado (3 ml) e centrifugadas a 3000 x g durante 10 minutos. Por fim, essas amostras eram analisadas por espectrofotometria (Kasuaki, modelo IL-226) no comprimento de máxima absorbância. O teor de astaxantina presente no óleo de soja (487 nm) ou no éster do óleo de soja (482 nm) foi calculado pela Equação (26).

$$C_{ASX} = \frac{A \times V \times D \times 10^6}{100 \times W \times E} \quad (26)$$

Onde, C_{ASX} = μg de astaxantina/g de resíduo, A = absorvância, V = volume de óleo pigmentado recuperado (ml), D = fator de diluição, W = peso do resíduo em gramas e E = coeficiente de extinção ou a absorvância molar.

De maneira similar, é possível determinar a quantidade de astaxantina em relação a quantidade de óleo (g) com a Equação (27):

$$C_{ASX} = \frac{A \times D \times 10^5}{100 \times S \times E} \quad (27)$$

Onde, C_{ASX} = μg de astaxantina/g de óleo, A = absorvância, D = fator de diluição, S = densidade e E = coeficiente de extinção ou a absorvância molar.

Além disso, com o intuito de avaliar os custos de extração, as extrações foram feitas com o acompanhamento da corrente elétrica necessária para aquecer e agitar o sistema de extração.

3.6 ANÁLISE DE CUSTOS

A análise dos custos do processo foi feita considerando os custos referentes aos solventes de extração (C_s) e a energia necessária para aquecer e agitar (C_e) o sistema estudado. A Equação (28) apresenta os custos totais do processo (C_t).

$$C_t = C_s + C_e \quad (28)$$

Para obtenção dos custos energéticos, a corrente elétrica utilizada pelos equipamentos de agitação e aquecimento foram acompanhados através de um multímetro durante as extrações. A Equação (29) foi empregada para o cálculo da agitação e Equação (30) empregada para o cálculo de aquecimento

$$P = I \times V \quad (29)$$

$$P = \frac{m \times c_e \times T}{3600} + C \quad (30)$$

No qual P é a potência (W), I é a corrente elétrica (A), V é a voltagem (volts), m a massa a ser aquecida (kg), C_e é a calor específico (J/kg K), T é temperatura (K) e C é perda de energia (W).

3.7 EXTRAÇÃO EXAUSTIVA

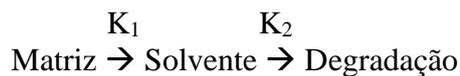
Para a obtenção da quantidade total de astaxantina presente nos resíduos de camarão foi feita uma extração exaustiva. A extração exaustiva consiste em realizar diversas extrações até exaurir todo o soluto de interesse (astaxantina) presente na amostra.

A extração exaustiva também baseou-se na metodologia de Sachindra and Mahendrakar (2005). Assim, ao final da extração, as fases sólidas e líquidas eram separadas por centrifugação, e na sequência os resíduos eram novamente postos em contato com o óleo fresco para a realização de nova extração.

A única diferença entre as corridas de extração “normais” e as exaustivas foi o tempo da extração. As corridas de extração “normais” foram feitas em 6h e as extrações exaustivas foram realizadas em apenas 2h.

3.8 MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Extrações que têm como alvo um composto termicamente sensível, como carotenoides e vitaminas, a determinação da cinética e do perfil de extração são definidos por 2 processos. O primeiro é dado pela difusão do soluto da matriz sólida para a fase líquida e o segundo processo é a degradação térmica gerada no solvente de extração (Xiao *et al.*, 2012). Assim:



Onde K_1 é a taxa de extração da matriz sólida para o solvente e K_2 é a taxa de degradação da astaxantina no solvente.

A reação em série unidirecional foi empregada para representar o processo de extração e ser utilizada na condição otimizada de extração. Considerando que as etapas dominadas pela difusão e da degradação são representadas por leis de velocidade cinética de primeira ordem, é obtido as seguintes equações (Fogler e Gürmen, 1999; Levenspiel, 1999):

$$-\frac{dC_S}{dt} = K_1 C_S \quad (31)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = K_1 C_S - K_2 C_l \quad (32)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = K_2 C_l \quad (33)$$

Onde C_S , C_l e C_d são as concentrações da astaxantina na partícula sólida, no solvente de extração e de astaxantina degradada. As condições iniciais do sistema de EDOs é dado por:

$$\text{Em } t = 0, \quad C_S = C_{S0}; \quad C_l = C_{l0} \quad \text{e} \quad C_d = C_{d0} \quad (34)$$

Resolvendo a Equação (31) juntamente com a condição inicial:

$$C_S = C_{S0} e^{-k_1 t} \quad (35)$$

De maneira similar, resolvendo as Equações (32) e (33):

$$C_l = \frac{K_1 C_{S0}}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (36)$$

$$C_d = C_{S0} + \frac{C_{S0}}{K_2 - K_1} (K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t}) \quad (37)$$

Assim, os parâmetros cinéticos (K_1 e K_2) foram determinados a partir da regressão não-linear dos dados experimentais, e a concordância dos valores obtidos foi estabelecida através do coeficiente de correlação (r^2).

3.9 DIMENSIONAMENTO DE UM REATOR BATELADA

Com os dados de constantes de velocidade específicas de reação, K_1 e K_2 , é possível obter o tempo ótimo da reação através do emprego equação de projeto ou por meio da condição ótima do cálculo que define que em um ponto de máximo a derivada de função é zero (caminho utilizado neste trabalho).

Desta maneira, o cálculo para o tempo ótimo de reação por meio da condição do cálculo é dada pela Equação (38) (Fogler e Gürmen, 1999; Schmal, 2017).

$$\frac{dC_l}{dt} = 0 \text{ em } t = t_0 \quad (38)$$

Assim,

$$\frac{dC_l}{dt} = \frac{K_1 C_{S0}}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) = 0 \quad (39)$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_0} + k_2 e^{-k_2 t_0} = 0 \quad (40)$$

Por fim, chega-se à Equação (41).

$$t_0 = \ln \frac{k_1}{k_2} \times \frac{1}{(k_1 - k_2)} \quad (41)$$

Para a conversão ótima de astaxantina no ponto máximo de extração é dada por:

$$X_{S \text{ ótimo}} = \frac{C_{S0} - C_s}{C_{S0}} = 1 - e^{-k_1 t_0} \quad (42)$$

Já a concentração máxima de astaxantina extraído é obtida através da Equação 43.

$$C_{l \text{ máx}} = C_{S0} \times \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{(k_2 - k_1)}} \quad (43)$$

Após a obtenção do tempo ótimo de reação, determina-se o tempo total de batelada (t), soma entre os tempos de ótimos de reação (t_0) e o tempo de serviço (t_s) apresentado na Equação (44).

$$t = t_0 + t_s \quad (44)$$

O próximo passo foi a obtenção do número de bateladas durante um dia de produção. O cálculo para o número de bateladas (tempo de produção dividido pelo tempo total da batelada) é apresentado na Equação (45).

$$n^{\circ} \text{ de bateladas} = \frac{\text{tempo de produção}}{t} \quad (45)$$

O tempo de produção é definido através de considerações. Por fim, as cargas da batelada (através de regra de três) e o volume do reator são obtidos.

3.10 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

A ampliação de escala foi empregada para determinar as dimensões do reator, além do volume. A relação de potência por volume entre o reator/extrator de bancada (Equação 21) foi empregada como critério de simetria.

A potência de agitação é calculada através de um balanço de energia mecânica juntamente com a analogia entre o sistema de agitação e um escoamento horizontal e circular em que o fluido após certo tempo volta ao mesmo lugar. Assim, é obtida a potência de agitação definida pela Equação (46):

$$\dot{W} = N_{po} N^3 D_i^5 \rho_F \quad (46)$$

Onde N_{po} é o número de potência (função do n° de Reynolds, do tipo de impulsor e do n° de defletores), N é a velocidade de rotação (rotações por segundo), D_i é o diâmetro do impulsor (m) e ρ_F é a densidade do líquido (kg/m^3).

Como o N_{po} depende do número de Reynolds (Equação 47), o primeiro passo é a obtenção deste valor.

$$Re = \frac{\rho_F N (D_i)^2}{\mu} \quad (47)$$

No qual μ é a viscosidade do fluido (Pa.s). Quando o sistema não possui chicanas e dependendo do n° de Reynolds (>300), poderá existir a formação de vórtices no sistema de agitação. A formação de vórtices é considerada ruim ao sistema pois reduzem o grau de agitação e, conseqüentemente, a homogeneidade do sistema fica prejudicada. Nessas situações o número de Froude (Equação 48) é empregado para considerar os efeitos da superfície livre sobre o número de potência (N_{po}).

$$Fr = \frac{D_i N^2}{g} \quad (48)$$

Assim, nesses sistemas o N_{po} será obtido através da Equação (49).

$$N_{po} = \emptyset \times Fr^{\left[\frac{1}{b}(a - \log_{10} Re)\right]} \quad (49)$$

No qual a e b são determinados pelas características do impulsor e ϕ é função do n° de Reynolds e através do gráfico de potência geral de agitação (Figura 13) é determinado seu valor.

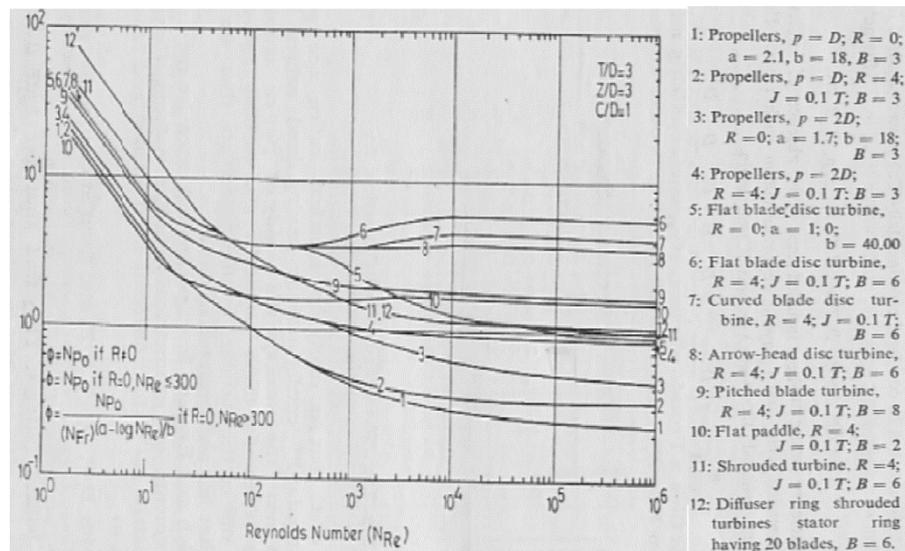


Figura 13 – Gráfico de potência de agitação geral. Fonte: Richardson *et al.* (1999)

Com o número de potência (N_{p0}), chega-se à potência de agitação do reator 1 (bancada) pela Equação (45). Após isso o volume útil do tanque foi determinado através da Equação (50).

$$V = \frac{\pi D_T^2}{4} \times H_L \quad (50)$$

Sendo D_T o diâmetro do tanque (m) e H_L é a altura do líquido. De posse do volume e potência do reator 1 (reator de bancada) e com o volume do tanque 2 (através do cálculo de projeto), é obtido a potência do agitador do segundo sistema (W_2), e consequentemente, de outros parâmetros geométricos do sistema como, o diâmetro do impulsor (D_{i2}), a velocidade de rotação (N_2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO ÉSTER METÍLICO DO ÓLEO DE SOJA

4.1.1 Picnometria

As massas medidas e os volumes de calibração encontrados para a picnometria são apresentados nas Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6, Tabela 7. Os dados obtidos serão empregados nos cálculos de concentração de astaxantina através da Equação (27) e nos cálculos referentes a ampliação de escala por meio das Equações (46) e (47).

Tabela 4 – Dados de calibração do picnômetro com a água.

Picnômetro	Massa picnômetro (m_{pv} em g)	Massa total (m_{pc} em g)	Massa de água (g)	Volume do picnômetro (ml)
1	15,54	40,49	24,95	25,06
2	15,59	40,48	24,89	25,00

Tabela 5 – Dados da picnometria para óleo de soja e éster metílico de soja a 30°C.

Solvente	Massa picnômetro (m_{pv} em g)	Massa total (m_{pc} em g)	Massa de solvente (g)	ρ (g/ml)	$\rho_{m\u00e9dia}$ (g/ml)
\u00f3leo	15,54	38,46	22,92	0,91	0,92
	15,59	38,51	22,92	0,92	
\u00e9ster	15,54	37,58	22,04	0,88	0,88
	15,59	37,56	21,97	0,88	

Tabela 6 – Dados da picnometria para \u00f3leo de soja e \u00e9ster metílico de soja a 60°C.

Solvente	Massa picn\u00f4metro (m_{pv} em g)	Massa total (m_{pc} em g)	Massa de solvente (g)	ρ (g/ml)	$\rho_{m\u00e9dia}$ (g/ml)
\u00f3leo	15,54	38,08	22,54	0,90	0,90
	15,59	38,16	22,57	0,90	
\u00e9ster	15,54	37,14	21,60	0,86	0,86
	15,59	37,18	21,59	0,86	

Tabela 7 – Dados da picnometria para \u00f3leo de soja e \u00e9ster metílico de soja a 90°C.

Solvente	Massa picn\u00f4metro (m_{pv} em g)	Massa total (m_{pc} em g)	Massa de solvente (g)	ρ (g/ml)	$\rho_{m\u00e9dia}$ (g/ml)
\u00f3leo	15,54	37,66	22,12	0,88	0,88
	15,59	37,63	22,04	0,88	
\u00e9ster	15,54	36,78	21,19	0,85	0,85
	15,59	36,66	21,07	0,84	

4.1.2 Viscosimetria

A Tabela 8 apresenta os dados de viscosidade calculados para as temperaturas de 30,60 e 90°C. Estes dados foram posteriormente utilizados nos c\u00e1lculos para amplia\u00e7\u00e3o de escala. Al\u00e9m disso, serviram para confirmar que o \u00e9ster metílico do \u00f3leo de soja tem menor viscosidade do que o \u00f3leo de soja. A viscosidade \u00e9 um dos fatores importantes de extra\u00e7\u00e3o e o principal motivo para que na maioria dos ensaios realizada apresentasse melhor rendimento de extra\u00e7\u00e3o que o \u00f3leo de soja como pode ser visualizado na Tabela 9.

Tabela 8 – Dados de viscosidade para o \u00e9ster metílico e \u00f3leo de soja nas temperaturas de 30,60 e 90°C.

Viscosidade	Temperatura					
	30°C		60°C		90°C	
$\mu_{\u00c9ster}$ (cP)	5,89	5,78	3,35	3,34	2,11	2,11
$\mu_{\u00f3leo}$ (cP)	42,29	42,33	18,37	18,40	9,42	9,42

4.2 EXTRA\u00c7\u00d5ES DE ASTAXANTINA

A Tabela 9 apresenta os dados de rendimento m\u00e1ximo para a extra\u00e7\u00e3o de astaxantina em \u00f3leo de soja e \u00e9ster metílico de \u00f3leo de soja para as condi\u00e7\u00f5es estudadas. Os maiores rendimentos foram observados nas corridas com maior velocidade de agita\u00e7\u00e3o (750 rpm) e maior raz\u00e3o solvente/res\u00edduo (8). Em linhas gerais, o \u00e9ster metílico de \u00f3leo de soja apresentou

maiores rendimentos de extração que o óleo de soja nas mesmas condições de extração. Esse resultado advém da menor viscosidade do éster, facilitando assim, a penetração nos poros da matriz sólida e possibilitando um maior rendimento de extração. Além disso, a diferença de polaridade dos solventes empregados e as interações entre astaxantina e esses solventes influenciam em uma maior taxa de extração, pois afetam diretamente o equilíbrio entre a astaxantina extraída e a não extraída (Razi Parjikolaei et al., 2015).

Tabela 9 – Rendimento máximo de astaxantina durante processo de extração com óleo de soja e éster metílico do óleo de soja em diversas condições.

Ensaio	Código			Óleo de Soja	Éster do Óleo de Soja
	X1	X2	X3	R. Máximo (µg/ 50 g)	R. Máximo (µg/ 50 g)
1	-1 (30)	-1 (2)	-1 (250)	39,68	84,12
2	-1 (30)	-1 (2)	0 (500)	30,61	84,19
3	-1 (30)	-1 (2)	+1 (750)	36,63	85,36
4	-1 (30)	0 (5)	-1 (250)	34,48	74,39
5	-1 (30)	0 (5)	0 (500)	71,89	81,19
6	-1 (30)	0 (5)	+1 (750)	59,77	89,03
7	-1 (30)	+1 (8)	-1 (250)	59,13	74,28
8	-1 (30)	+1 (8)	0 (500)	100,98	89,20
9	-1 (30)	+1 (8)	+1 (750)	101,10	92,35
10	0 (60)	-1 (2)	-1 (250)	28,71	78,59
11	0 (60)	-1 (2)	0 (500)	24,48	72,99
12	0 (60)	-1 (2)	+1 (750)	27,05	79,78
13	0 (60)	0 (5)	-1 (250)	65,01	90,17
14	0 (60)	0 (5)	0 (500)	72,85	92,29
15	0 (60)	0 (5)	+1 (750)	67,11	96,03
16	0 (60)	+1 (8)	-1 (250)	51,00	94,30
17	0 (60)	+1 (8)	0 (500)	83,69	107,16
18	0 (60)	+1 (8)	+1 (750)	107,79	106,96
19	0 (60)	0 (5)	0 (500)	70,50	86,15
20	+1 (90)	-1 (2)	-1 (250)	27,66	67,74
21	+1 (90)	-1 (2)	0 (500)	30,25	76,75
22	+1 (90)	-1 (2)	+1 (750)	28,28	65,94
23	+1 (90)	0 (5)	-1 (250)	66,01	66,41
24	+1 (90)	0 (5)	0 (500)	55,16	74,61
25	+1 (90)	0 (5)	+1 (750)	68,41	91,30
26	+1 (90)	+1 (8)	-1 (250)	92,31	73,98
27	+1 (90)	+1 (8)	0 (500)	120,14	80,11
28	+1 (90)	+1(8)	+1 (750)	128,47	106,50

Com o crescente interesse na extração de astaxantina, e em processos ambientalmente amigáveis, diversas pesquisas foram realizadas empregando óleos vegetais como o solvente de extração. Handayani *et al.* (2008) estudando a extração de astaxantina a partir das espécies de camarão tigre (*Penaeus monodom*) por meio do óleo de palma obtiveram como melhor resultado 131,74 µg/g de resíduo à 70°C. Esse resultado foi similar ao encontrado no presente

trabalho para óleo de soja (128,47 µg/g de resíduo à 90°C) e éster metílico de óleo de soja (107,16 µg/g de resíduo à 90°C).

Sachindra and Mahendrakar (2005) estudaram a extração de astaxantina a partir do *Penaeus indicus* com diversos óleos vegetais. A melhor extração foi feita com óleo de girassol 26,3 µg/g de resíduo. Mezzomo *et al.* (2011) avaliando diversos métodos de extração, entre eles as extrações à quente (70°C) e à frio (temperatura da sala), obtiveram como os melhores resultados a extração com óleo de girassol à quente 36,4 µg/g de resíduo e óleo de soja à frio 44 µg/g de resíduo. Silva *et al.* (2018) obtiveram 29,8 µg/g de resíduo na extração de astaxantina com óleo de palma.

Por fim, Razi Parjikolaei *et al.* (2015) estudou o uso dos solventes verdes (óleo de girassol e éster metílico de óleo de girassol) na extração de carotenoides de resíduos do camarão *Pandalus borealis*. A quantidade máxima de astaxantina nos resíduos de camarões foi quantificada (41,1 µg/g de resíduo) e o éster metílico e o óleo de girassol registraram uma recuperação de 83% e 56% da astaxantina, respectivamente. A Tabela 10 apresenta um comparativo entre os estudos de diversos autores com o presente trabalho.

Tabela 10 – Comparação entre a extração de astaxantina utilizando diversos métodos de extração.

Espécie de Camarão	Solventes/Enzimas	Rendimento	Referência
<i>L. vannamei</i>	Óleo de soja	128,5 µg/g	Próprio autor
	Éster de óleo de soja	107,2 µg/g	
<i>P. brasiliensis e P. paulensis</i>	Óleo de Girassol - aquecido	32,0 µg/g	Mezzomo <i>et al.</i> (2011)
	Óleo de Soja - aquecido	25,2 µg/g	
	Óleo de Girassol	36,4 µg/g	
<i>Pandalus borealis</i>	Óleo de Soja	44,0 µg/g	Razi Parjikolaei <i>et al.</i> (2015)
	Óleo de girassol	23,0 µg/g	
	Éster de óleo de girassol	34,1 µg/g	
<i>Farfantepenaeus subtilis</i>	Óleo de Palma	31,3 µg/g	Silva <i>et al.</i> (2018)
<i>Penaeus indicus</i>	Óleo de Soja	24,8 µg/g	Sachindra and Mahendrakar (2005)
	Óleo de Gergilim	23,9 µg/g	
<i>L. vannamei</i>	etanol, 300 Mpa	72,9 µg/g	Li <i>et al.</i> (2017)
<i>Penaeus monodon</i>	CO ₂ e metanol, 60 °C, 20 MPa	53,2 µg/g	Radzali <i>et al.</i> (2014)
<i>Penaeus monodon</i>	Alcalase	47,0 µg/g	Holanda and Netto (2006)
	Pancreatina	57,0 µg/g	

Observando a Tabela 10 é possível perceber que o presente estudo tem alto rendimento quando comparado a outros trabalhos, mostrando que é uma ótima opção. A diferença de extração entre os resultados encontrados nos estudos pode ser explicada pela espécie de camarão que está sendo utilizada na extração. Os camarões não sintetizam astaxantina, dessa maneira, a quantidade de carotenoides (astaxantina) disponível para extração vai depender das condições do ambiente em que cada animal está inserido ou como este camarão vai ser criado em cativeiro.

Outros fatores que podem acarretar essa diferença são as condições de extração, o solvente, pré-tratamento empregado, tempo de extração, algumas biomassas (o resíduo de camarão de certas espécies) com alto teor de astaxantina possuem uma parede celular mais espessa que outras, fazendo com que a extração seja dificultada, entre outros (Routray *et al.*, 2019).

Através dos dados também é possível perceber que os efeitos dos parâmetros estudados (razão solvente/resíduo, temperatura e agitação) no rendimento de extração são mais pronunciados/significativos para o óleo de soja do que para o éster metílico do óleo. Essa sensibilidade pode ser confirmada através dos gráficos de Pareto. Os gráficos foram feitos através do software STATISTICA 12[®] para um intervalo de confiança de 90% e são apresentados na Figura 14 e Figura 15.

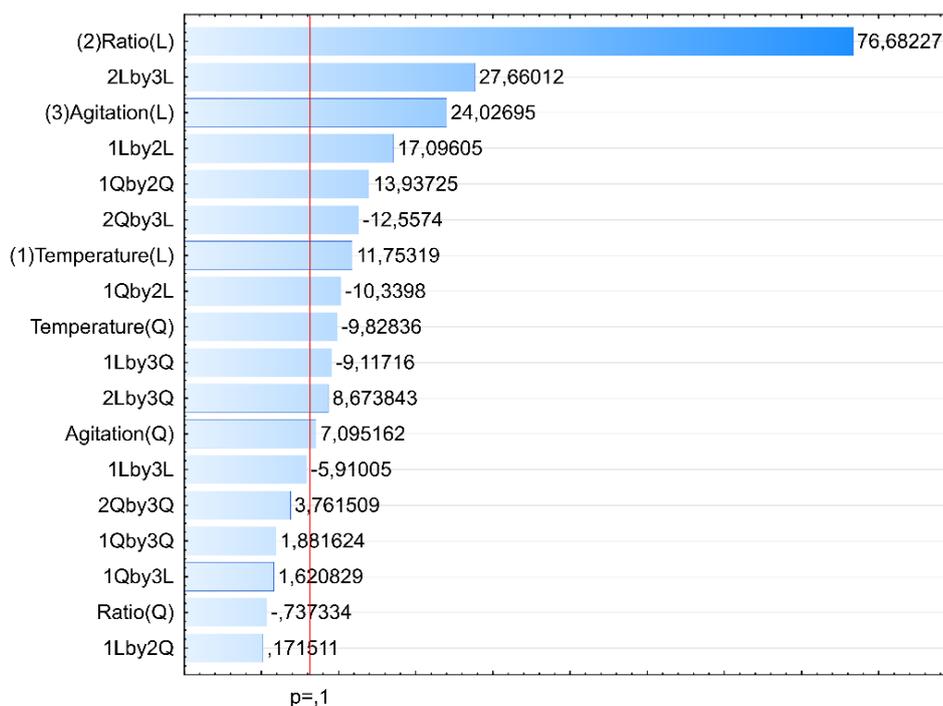


Figura 14 – Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina com óleo de soja. Onde L é linear e Q é quadrático.

O gráfico de Pareto para o óleo de soja (Figura 14) e para o éster metílico de soja (Figura 15) mostraram que razão solvente/resíduo linear apresentou o maior efeito estatístico no rendimento de extração 76,68 e 5,73, respectivamente. Indicando que maiores razões geram maiores valores de extração. A avaliação também ser pode ser feita para a agitação 24,02 (óleo) e 4,46 (éster metílico).

Já o parâmetro temperatura tem comportamento distinto para óleo de soja e éster metílico. Para o óleo a temperatura linear apresenta efeito positivo na extração (11,75) e o quadrático tem efeito negativo (-9,82). Enquanto no éster é o efeito quadrático da temperatura que apresenta efeito positivo (3,34) e o linear negativo (-1,86). As principais interações entre os parâmetros foram a interação entre razão e agitação (óleo) e temperatura e agitação (éster).

Estes resultados corroboram com os princípios fenomenológicos da extração e com os dados apresentados na Tabela 9 onde as melhores ensaios de extração encontram-se atrelados a interações de altas razão solvente/resíduo e de agitação.

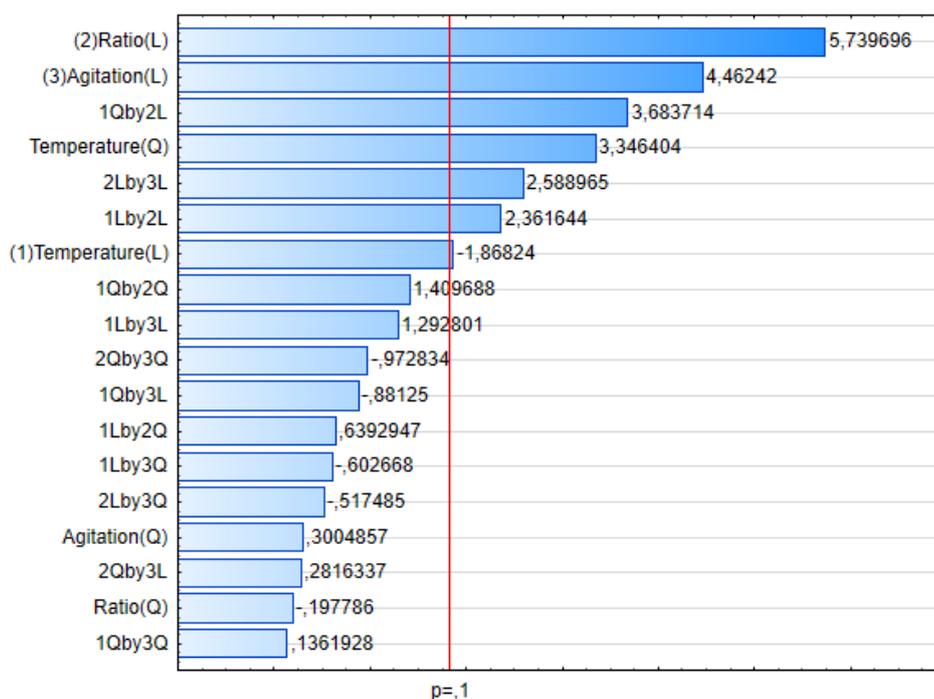


Figura 15 – Gráfico de Pareto para o rendimento de astaxantina com éster metílico de óleo de soja. Onde L é linear e Q é quadrático.

4.3 EFEITO DA TEMPERATURA

Analisando a Tabela 9, os dados obtidos mostram que a influência da temperatura para as extrações em óleo de soja, principalmente quando atrelada a altas razões de solvente/resíduo, foram ao encontro dos conceitos da transferência de massa que pautam as extrações sólido-líquido. Ou seja, o aumento da temperatura gera um aumento da taxa de extração.

Exemplo disso, é na razão de 5 (Tabela 9, ensaios 4 e 23), o rendimento de astaxantina aumentou de 34,48 para 66,01 $\mu\text{g/g}$ de resíduo com um incremento da temperatura de 30 para 90°C. A temperatura é um dos parâmetros mais importantes em processos de extração sólido-líquido pois apresenta grande influência na recuperação do composto de interesse (Poojary e Passamonti, 2015; Martins e Ferreira, 2017).

O aumento da temperatura gera uma diminuição da viscosidade e um aumento do coeficiente de difusividade e, conseqüentemente, da taxa de transferência mássica. Uma menor viscosidade aumenta a capacidade de penetração do solvente na matriz sólida (Razi Parjikolaei *et al.*, 2015). Já o coeficiente de difusividade representa a facilidade com que um soluto se difunde em determinado meio. Logo, aumentar a temperatura do sistema facilita a movimentação da astaxantina pelo solvente. Assim, o solvente tem menor resistência de adentrar nos poros do resíduo e a astaxantina tem maior facilidade de difusão (Bird *et al.*, 2006).

Além disso, o aumento de temperatura de extração eleva a solubilização do composto de interesse e o rompimento das ligações entre a matriz e o composto (Strati *et al.*, 2015).

Em relação ao éster metílico do óleo de soja, em condições com baixas razões de solvente/resíduo, o aumento da temperatura gerou uma diminuição no rendimento de extração da astaxantina. Tal comportamento é verificado nos ensaios nº1 (84,12 $\mu\text{g/g}$ de resíduo) e nº 20 (67,74 $\mu\text{g/g}$ de resíduo) da Tabela 9.

Para as razões de 5 e de 8 (Tabela 9), o aumento da temperatura de 30 para 60°C resultou em aumento do rendimento da extração de astaxantina. Enquanto que aumentar a temperatura de 60 para 90°C gerou uma diminuição dessa extração. Esse comportamento pode ser visualizado através da comparação entre os ensaios nº 8 (89,20 $\mu\text{g/g}$ de resíduo), nº 17 (107,16 $\mu\text{g/g}$ de resíduo) e nº 27 (80,11 $\mu\text{g/g}$ de resíduo).

O comportamento observado no éster metílico de óleo de soja mostra que em altas temperaturas (90°C) ocorre uma degradação da astaxantina. Os carotenoides, em geral, são compostos termolábeis. Com a astaxantina não é diferente, temperaturas superiores a 40°C estimulam o processo de degradação ou isomerização da substância e, conseqüentemente, a perda de cor e a formação de compostos de baixo peso molecular (Franco-Zavaleta, 2010; Martínez-Delgado *et al.*, 2017; Norshazila *et al.*, 2017). A Figura 16 mostra que à 90°C após o tempo de extração superar 40 minutos a degradação da astaxantina é extremamente acentuada.

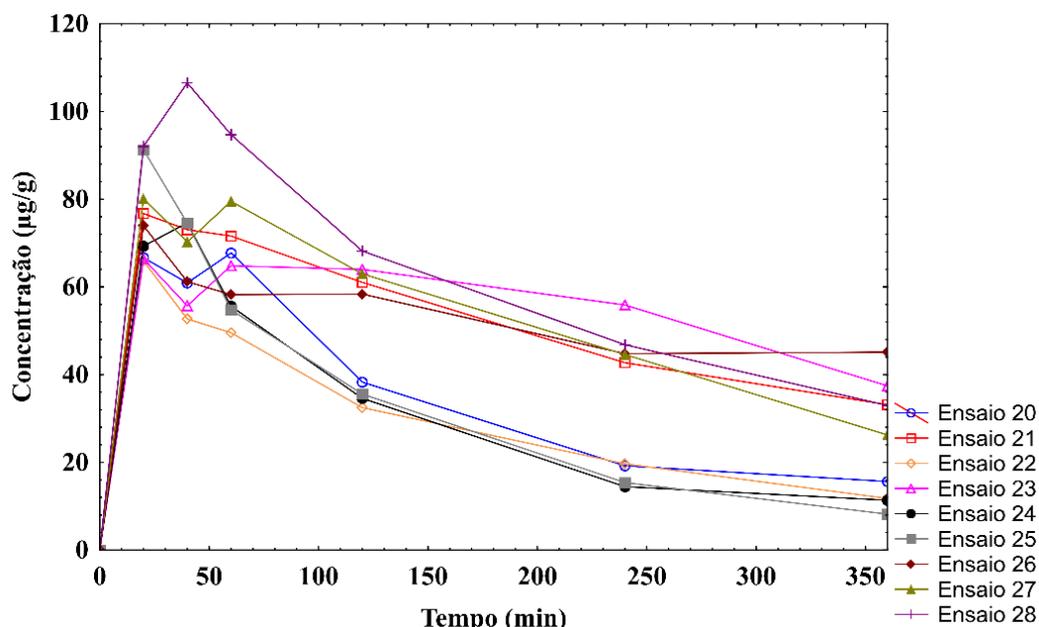


Figura 16 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina à 90°C para o éster metílico.

Todavia Sachindra and Mahendrakar (2005), estudaram a extração de astaxantina empregando diversos óleos como girassol, soja, gengibre, coco, entre outros, chegando à conclusão que a melhor temperatura de extração de astaxantina seria à 70°C. De maneira similar, Razi Parjikolaei *et al.* (2015) determinou que o ponto ótimo do seu estudo de extração de astaxantina com óleo de girassol e o éster metílico de óleo de girassol era 70°C. Enquanto Chen and Meyers (1982) encontraram a temperatura ótima entre 80-90°C.

Esses trabalhos também relatam que o aumento da temperatura gera uma redução do tempo de extração da quantidade máxima de astaxantina. O comportamento descrito é visualizado no gráfico das curvas cinéticas de extração do éster metílico (Figura 16) e é um aspecto muito importante para o processo. Como a astaxantina sofre degradação em altas temperaturas, o tempo de extração tem que ser aquele necessário para a máxima extração de astaxantina. No presente trabalho, esse tempo ocorre em torno de 20-40 minutos.

Observando as curvas de extração de astaxantina para o óleo de soja à 90°C (Figura 17), estas apresentaram um comportamento diferente das curvas de extração éster metílico de óleo de soja à 90°C (Figura 16). A extração começa e rapidamente um pico máximo de extração é obtido (entre 20-40 minutos). Após atingir o pico, o rendimento de extração diminui. Todavia, 2 horas após o início da extração o processo entra em equilíbrio, ao invés de continuar a perder rendimento. Desta forma, a cinética de extração sugere que a astaxantina reage e transformasse em um composto estável que tem cor similar ao soluto de interesse e que não degrada na temperatura de extração em óleo.

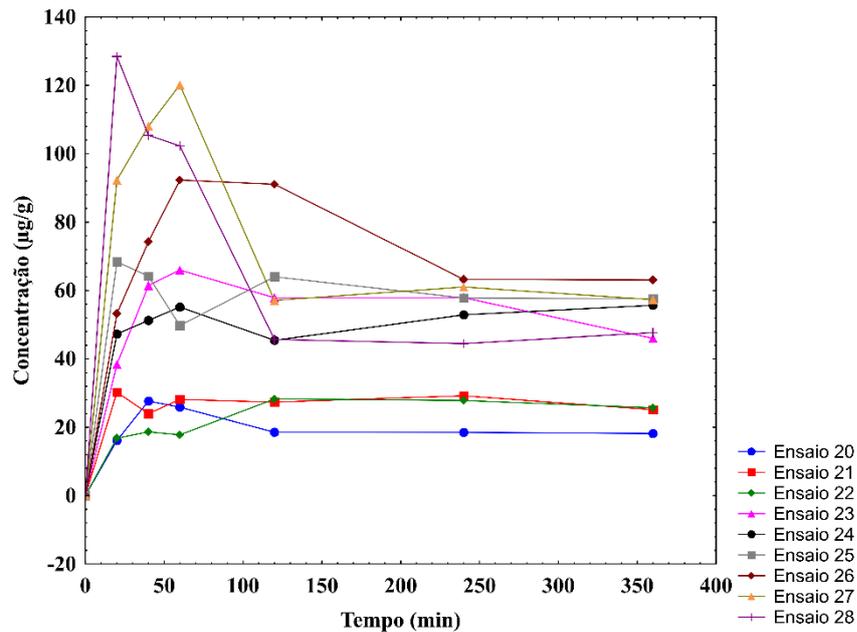


Figura 17 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina à 90°C para óleo de soja.

Esse fato é reforçado pela Figura 18, que mostra o óleo pigmentado após a extração com uma coloração mais avermelhada que as extrações de astaxantina em condições de temperatura menor ou na mesma condição, mas com um tempo menor de extração.

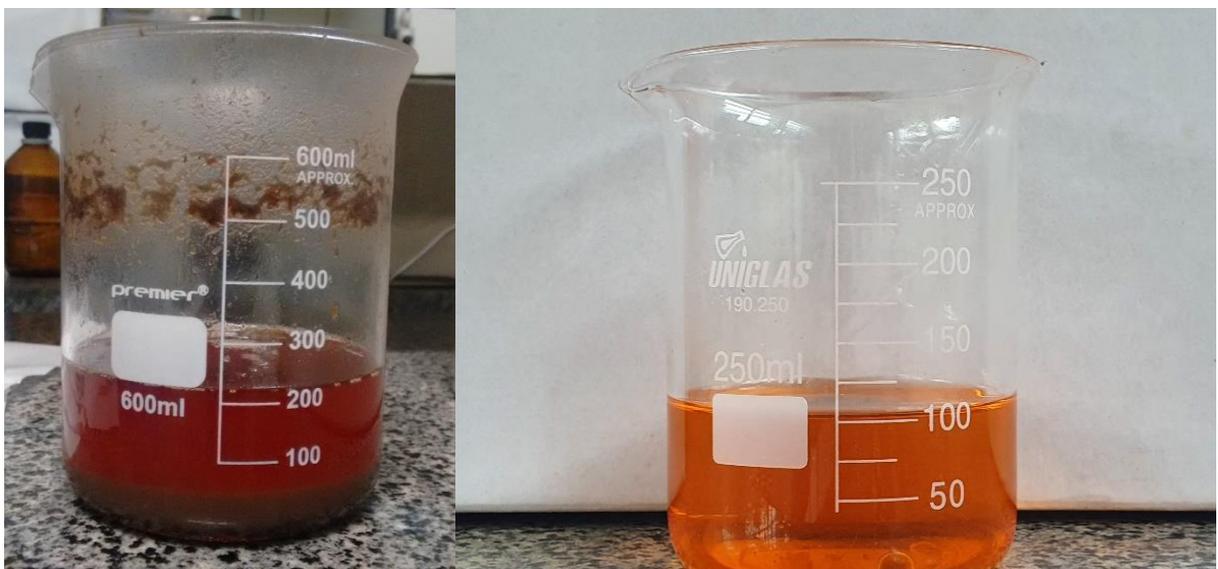


Figura 18 – Óleo de soja pigmentado obtido em extrações de 90°C (à esquerda) e de 60°C (à direita).

4.4 EFEITO DE AGITAÇÃO

O efeito da agitação na extração de astaxantina em óleo de soja apresentou comportamento esperado quando aliado alta razão de solvente/resíduo e baixas temperaturas. O aumento da velocidade de agitação de 250 rpm para 750 rpm em 60°C e razão de 8, gerou

um aumento na extração de 111% saltando de 51,00 $\mu\text{g/g}$ de resíduo (ensaio nº16) para 107,79 $\mu\text{g/g}$ de resíduo (ensaio nº 8), ensaios apresentados na Figura 19.

Já as extrações realizadas com éster metílico de óleo de soja, apresentaram baixo incremento no rendimento de extração. Exceção feita as extrações à temperatura 90°C, onde a agitação gerou um bom aumento no rendimento saltando de 73,98 $\mu\text{g/g}$ de resíduo (ensaio nº 26) para 106,50 $\mu\text{g/g}$ de resíduo (ensaio nº 28). A Figura 19 mostra os rendimentos e a comparações entre as extrações de óleo de soja e do éster metílico.

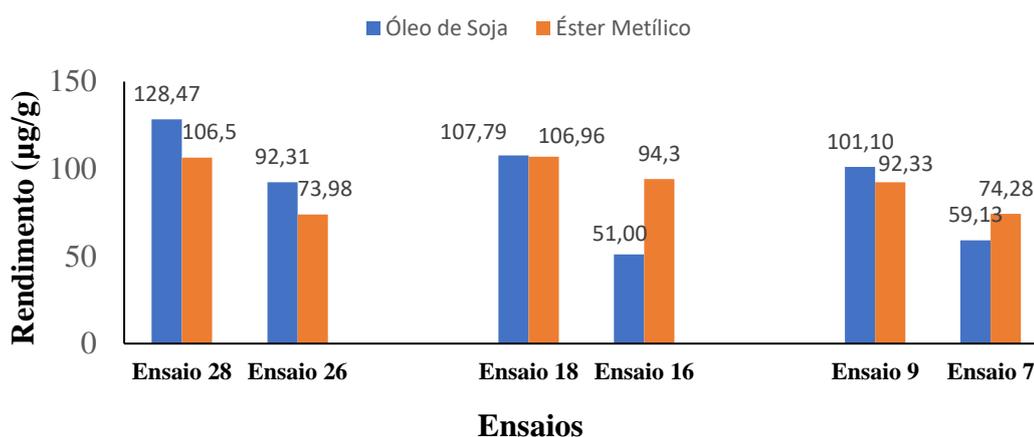


Figura 19 – Rendimento de astaxantina dos óleos de soja e éster metílico de soja para diferentes agitações.

A convecção mássica está intimamente ligada a velocidade relativa do solvente e das partículas do sólido que compõe o sistema de extração. Quando uma partícula sólida é circundada por um fluido em movimento e estes apresentam diferentes concentrações, surge a partir de sua parede uma camada-limite fluidodinâmica e uma camada-limite mássica. A camada-limite gera uma resistência a transferência de massa, reduzindo assim a taxa de extração (Bird *et al.*, 2006; Strati e Oreopoulou, 2014; Razi Parjikolaei *et al.*, 2015).

Assim, o aumento na velocidade de agitação do sistema faz com que a camada-limite que rodeia as partículas sólidas de resíduo de camarão sofra uma diminuição. Como consequência, a resistência externa à transferência de massa será reduzida, o contato entre o solvente e a partícula será maior e haverá um aumento na taxa de extração (Bird *et al.*, 2006; Silva e Martínez, 2014). A agitação também é importante por evitar a sedimentação das partículas sólidas e gerar um melhor aproveitamento da superfície interfacial (El-Nawawi e Shehata, 1987; Adetunji *et al.*, 2017).

A Figura 20 mostra que em baixas temperaturas, a agitação do sistema de extração com éster metílico não gera um aumento significativo no rendimento de astaxantina extraída. Isso indica que a resistência interna nos resíduos do camarão é muito maior que a resistência

externa. Desta forma, o aumento da velocidade de agitação não resulta em um efeito apreciável na taxa de extração.

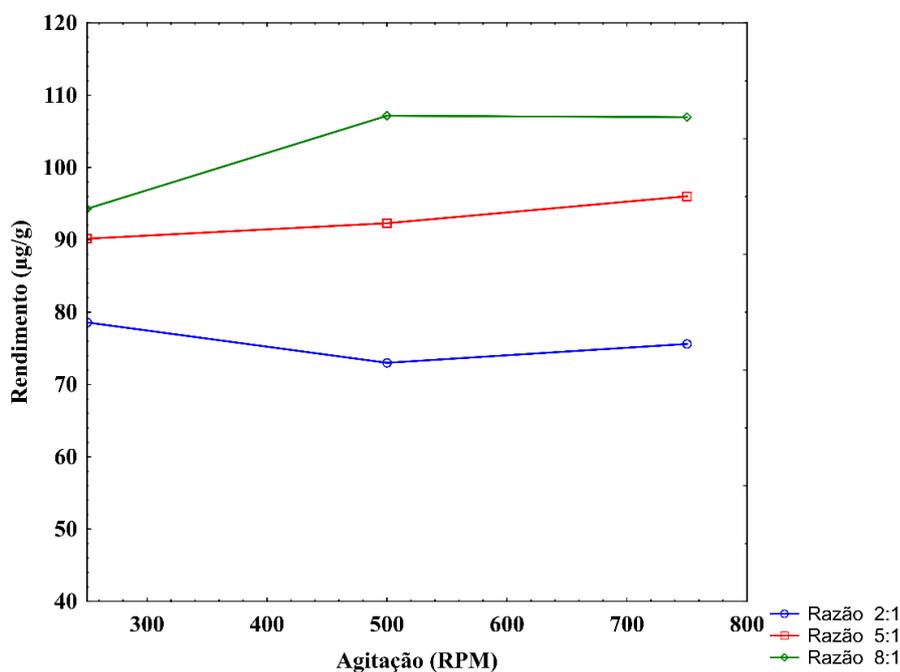


Figura 20 – Efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento de extração a 60°C.

Todavia, em 90°C, o comportamento indica que existe uma resistência significativa no processo de extração (Figura 21), já que o aumento da velocidade de extração leva a um aumento da extração. Um dos possíveis motivos para o este comportamento é que em altas temperaturas os resíduos de camarão sofram mudanças em sua superfície e estas alterações acabem influenciando o processo acarretando em um aumento de resistência.

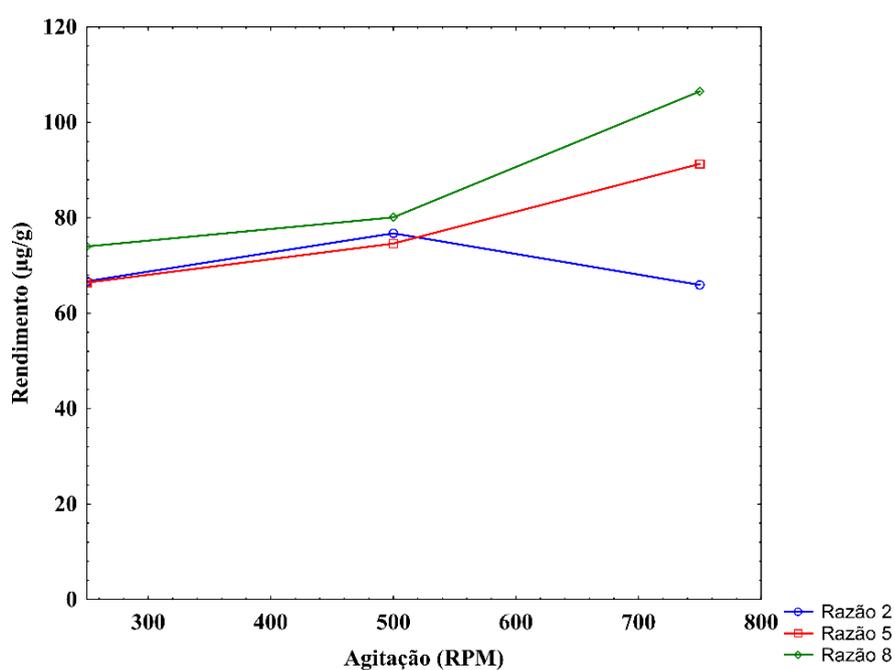


Figura 21 – Efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento de extração à 90°C.

4.5 EFEITO DA RAZÃO DE SOLVENTE/RESÍDUO

Analisando a influência da razão de solvente/resíduo nas extrações envolvendo o óleo de soja, é possível observar um aumento significativo na quantidade de astaxantina extraída. Enquanto que éster metílico de óleo de soja o incremento do rendimento da extração devido ao aumento entre a razão solvente/resíduo é quantitativamente baixo, mas estatisticamente importante como visto na Figura 15.

Nas extrações com óleo de soja, aumentando a razão solvente/resíduo de 2 para 8 com uma agitação em baixas velocidades (250 rpm) resultou em um incremento de rendimento de astaxantina de 49%, 77% e 233% para as temperaturas de 30, 60 e 90°C, respectivamente. A nível de comparação as mesmas condições para o éster do óleo de soja obtiveram incremento/decrécimo nos rendimentos de -12%, 6% e 8% para as temperaturas de 30, 60 e 90°C. A Figura 22 mostra os rendimentos e compara as extrações de óleo de soja e do éster metílico.

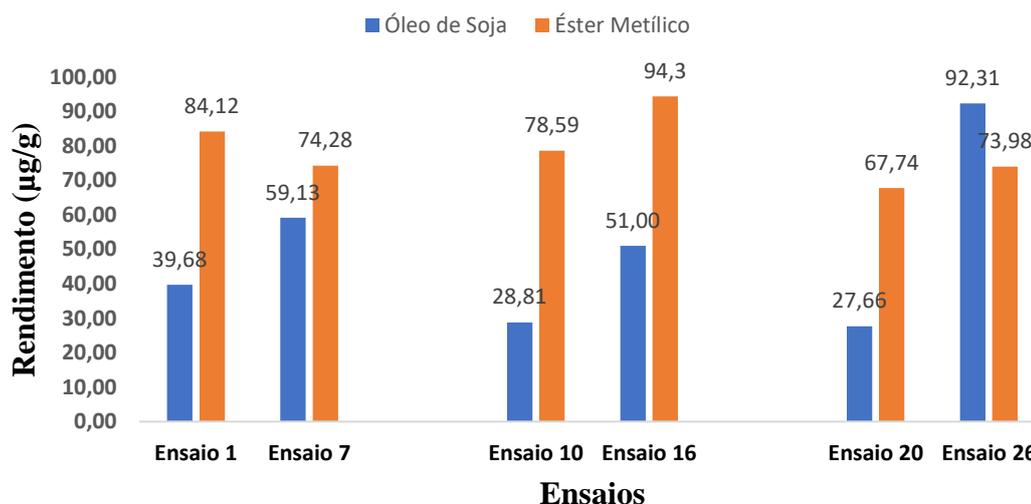


Figura 22 – Rendimento de astaxantina dos óleos de soja e éster metílico de soja para diferentes razões solvente/resíduo.

Os efeitos da razão solvente/resíduo observados nas corridas de extração realizadas apresentam uma tendência consistente com os princípios básicos do equilíbrio da transferência de massa. De acordo com os princípios mássicos, a força motriz para que ocorra uma transferência de massa é o gradiente de concentração entre sólido e líquido (Al-Farsi e Lee, 2008; Razi Parjikolaei *et al.*, 2015). Logo, quanto maior for a razão entre solvente/resíduo maior será a força motriz para o processo de extração.

Em relação aos princípios do equilíbrio, o aumento na quantidade de solvente altera a solubilidade do solvente permitindo uma maior quantidade extraída antes do sistema entrar em equilíbrio (Balyan e Sarkar, 2017). Vale salientar também que o aumento da razão

solvente/resíduo proporciona uma maior oportunidade penetração aumentando, desta maneira, o rendimento de extração (Li *et al.*, 2017).

Esse resultado apresenta boa consonância com os resultados obtidos por outros estudos. Razi Parjikolaei *et al.* (2015) obteve como melhor resultado para as extrações de astaxantina da espécie *Pandalus borealis* a razão de 9:1 para o óleo de girassol e para o éster do óleo de girassol. De maneira similar, outros estudos como Goula *et al.* (2017) e Kunthakudee *et al.* (2019) também chegaram à conclusão que aumentar a razão solvente/resíduo aumentaria a transferência de massa, e conseqüentemente a extração de carotenoides de matrizes sólidas.

Todavia, Sachindra and Mahendrakar (2005) buscando a otimização da extração de carotenoides de resíduos de camarão da espécie *Penaeus indicus* com o óleo de girassol obtiveram através do perfil de desejabilidade que o melhor rendimento de extração seria na razão de 2. Além disso, no referido trabalho, os autores relatam que o aumento da razão de 2 para 3 gera um decréscimo no rendimento de extração, concluindo dessa maneira que não haveria benefício em um aumento da razão.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na busca pela otimização da extração, gráficos de superfície de resposta foram gerados (Figura 23). A análise desses gráficos mostra que o modelo obtido é não-linear, assim, buscou-se um outro método para obter as condições otimizadas, sendo escolhida a função de desejabilidade do programa STATISTICA 12[®].

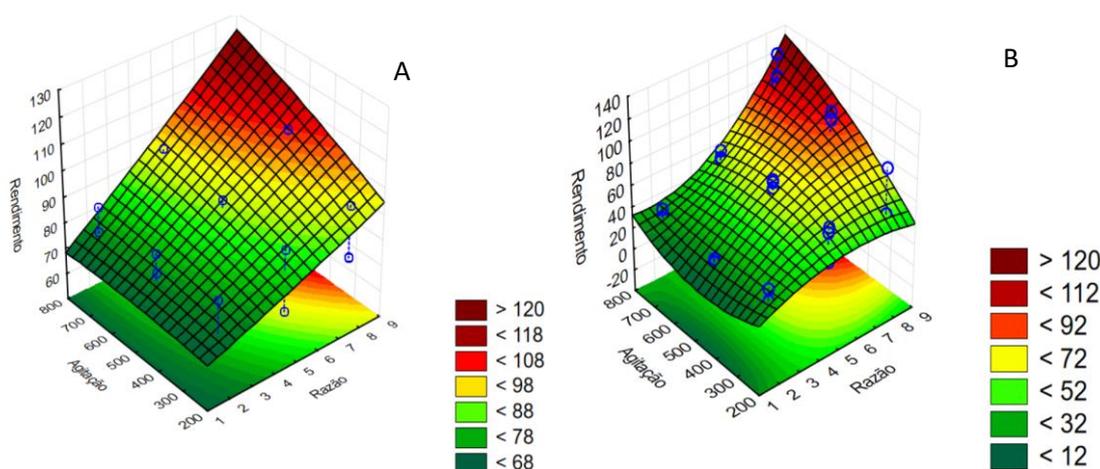


Figura 23 – Gráfico de superfície relacionando agitação (rpm), razão solvente/resíduo e rendimento (µg/g) para o éster metílico de óleo de soja (A) e o óleo de soja (B).

A função desejabilidade é uma técnica de otimização simultânea que consiste em encontrar os valores dos fatores que otimizem uma ou mais respostas, ou no mínimo as

mantenha em faixas desejáveis, utilizando métodos de programação não-linear (Chabbi *et al.*, 2017).

As Figura 24 e Figura 25 mostram os gráficos dos perfis dos valores otimizados, a função desejabilidade e os valores otimizados dos parâmetros para a extração com o éster metílico do óleo de soja e o óleo de soja . Os primeiros 3 perfis relacionam a variação sofrida pelo rendimento de extração na influência de cada parâmetro, mantendo os outros parâmetros fixos no valor crítico. O quarto perfil mostra a desejabilidade da variável resposta, e os 3 últimos perfis mostram a desejabilidade de cada fator individualmente, além da desejabilidade global e as linhas em vermelho representam os valores ótimos para os valores estudados.

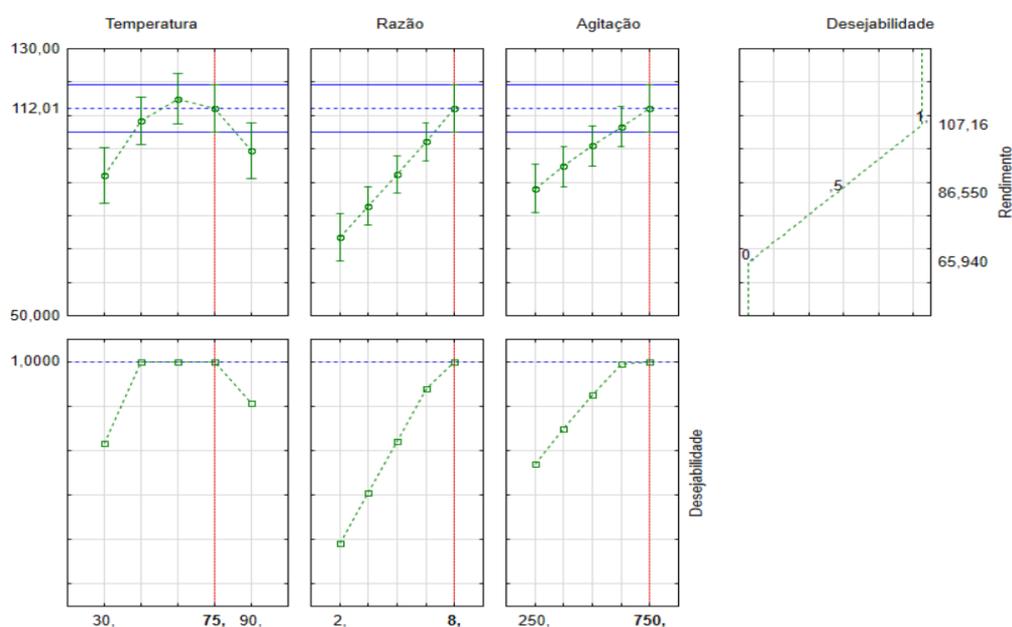


Figura 24 – Perfil da função desejabilidade para o éster metílico de óleo de soja.

A função desejabilidade mostra que as condições ótimas para a extração de astaxantina em éster metílico de óleo de soja foram 75°C, razão solvente/resíduo de 8:1 e agitação de 750 rpm. Além disso, o perfil desejável individual para a temperatura mostra que temperaturas de extração entre 45 e 75°C poderiam ser utilizadas pois o desempenho no rendimento de extração seria muito próximo daquele obtido na temperatura ótima (75°C). O perfil individual para a agitação também mostra um padrão similar em que a agitação entre 625 e 750 rpm. Para o óleo de soja a condição ótima seria à 90°C, razão solvente/resíduo 8:1 e agitação de 750 rpm.

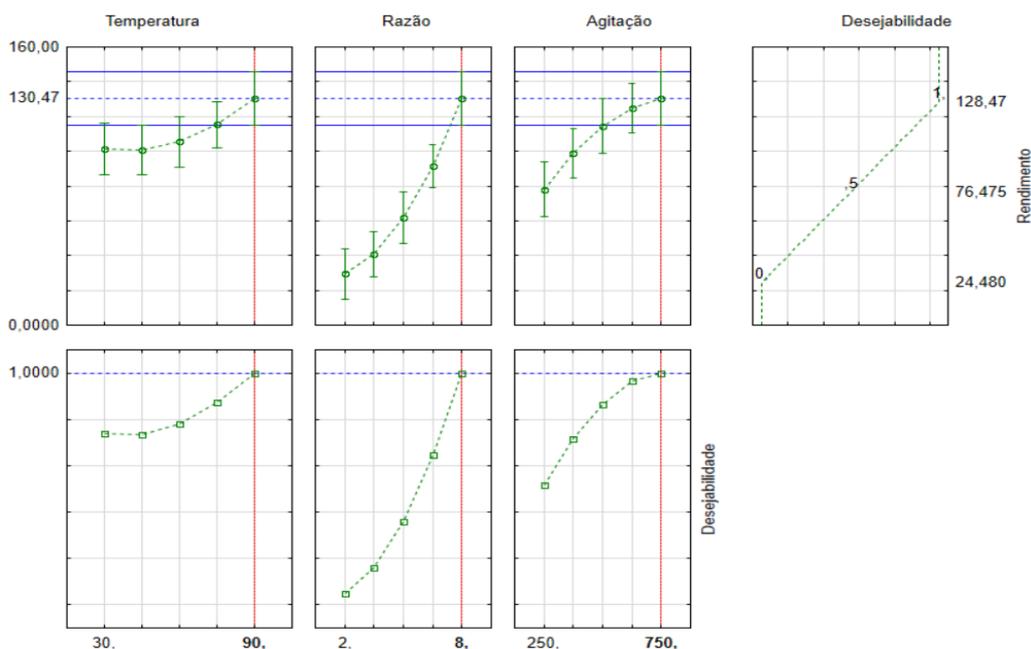


Figura 25 – Perfil da função desejabilidade para o óleo de soja.

4.7 ANÁLISE DE CUSTO

Outra maneira de analisar os dados obtidos no estudo e definir o ponto ótimo de extração é levando em conta os custos inerentes ao processo. Os dados medidos e o cálculo da potência são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Potência útil de aquecimento e agitação.

Voltagem (V)	Agitador			Temp.	Aquecedor	
	Agitação	Corrente (A)	Potência (W)		Corrente (A)	Potência (W)
220	250 rpm	0,43	94,6	30°C	0,45	99
220	500 rpm	0,43	94,6	60°C	0,60	132
220	750 rpm	0,43	94,6	90°C	1,17	257,4

A partir dos dados de potência gerados, os custos de energia foram calculados. Somando os custos da matéria-prima com os custos energéticos, os custos gerais (Equação 28) foram alcançados. Na sequência, gráficos foram feitos com o intuito de observar o comportamento da quantidade de astaxantina extraída pelo custo.

A Figura 26 e a Figura 27 mostram a relação entre a quantidade de astaxantina extraída e o custo de extração para o éster metílico de óleo de soja. É possível observar que o principal custo nas extrações com o éster metílico é o preço de obtenção do solvente (R\$ 12 por litro). E isso é percebido pelas maiores razões entre massa de astaxantina por custo serem dos ensaios com menores relações solvente/resíduo. Assim, quanto menor for a quantidade de solvente empregada maior será a relação entre a quantidade extraída e custo para obter essa massa.

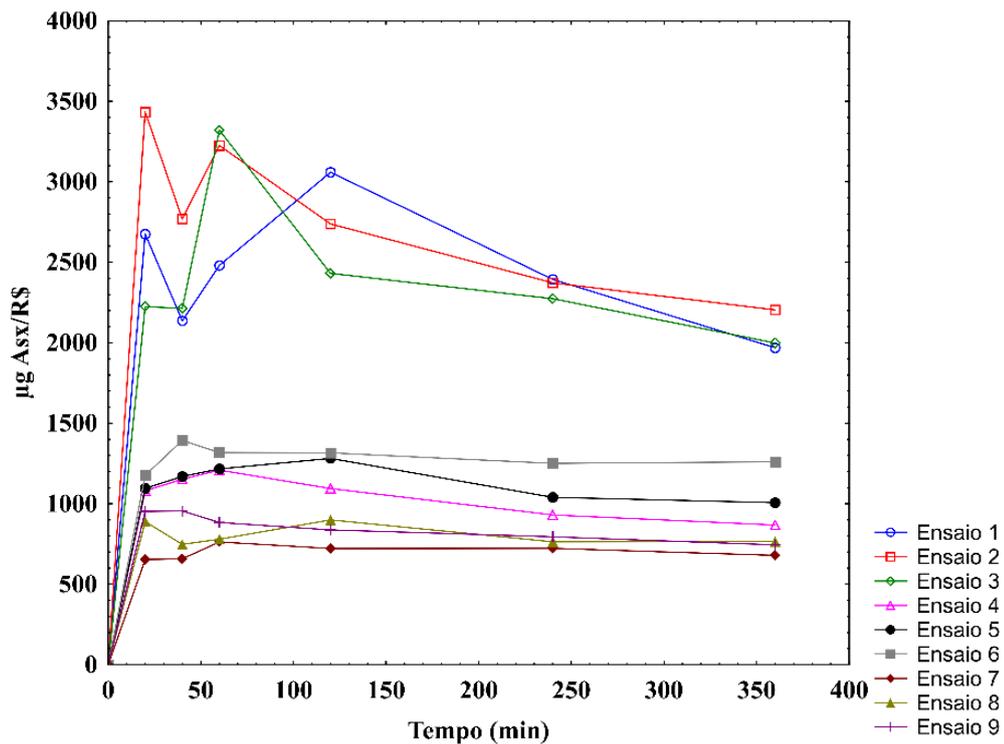


Figura 26 – Gráfico de rendimento de extração por custo para a extração com éster metílico de óleo de soja à 30°C.

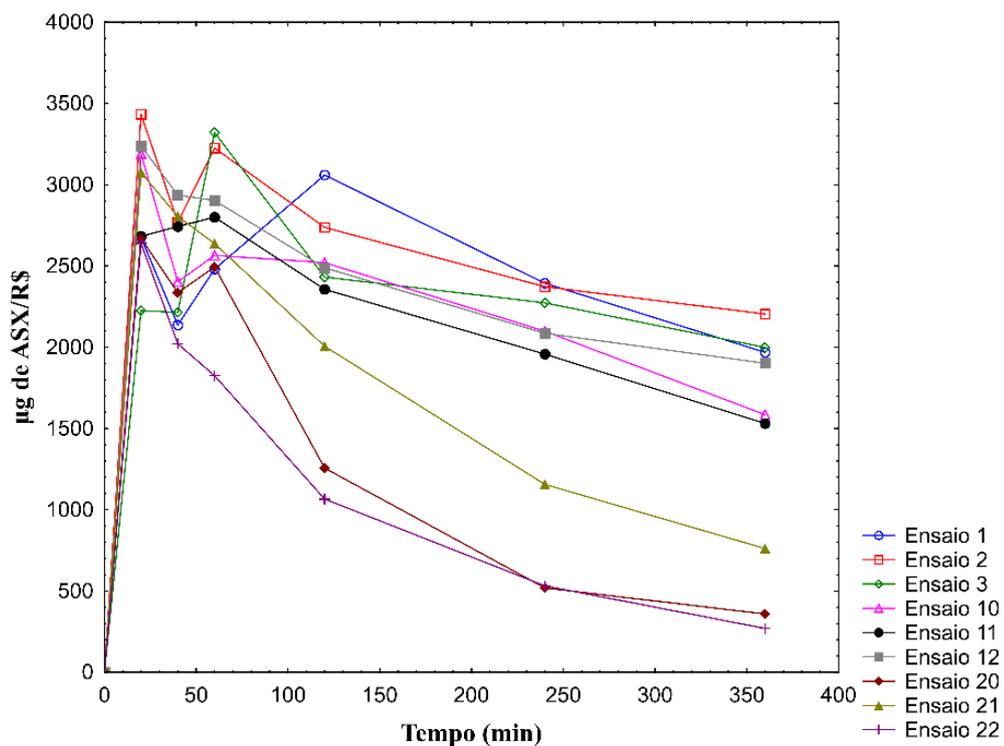


Figura 27 – Gráfico de rendimento de extração por custo para extrações com éster metílico de óleo de soja ensaios de razão de 2.

A Figura 27 mostra que o processo de extração deve ser conduzido em tempos curtos. Pois, com o passar do tempo o processo de extração começa a se aproximar do equilíbrio. A quantidade extraída de astaxantina no solvente passa a ser constante, mas o custo de produção

aumenta devido aos custos de aquecimento e potência e isso acarreta em diminuição da relação ao longo do tempo.

Além disso, à altas temperaturas (90°C), o processo também não deve ser muito prologando. Extrações devem ser efetuadas em até 40 minutos já que após este tempo a taxa de degradação da astaxantina torna-se acentuada e o custo para a produção torna-se muito maior. Tal comportamento também está contemplado no gráfico (Figura 27) onde as extrações à 90°C (ensaios nº 20,21 e 22) têm um custo muito maior que os outros ensaios para cada grama recuperada após 60 minutos de extração.

A melhor condição de extração para o éster metílico do óleo de soja tendo o custo como fator central foi alcançada na temperatura de 30°C, razão de 2, agitação de 500 rpm e tempo de 20 minutos.

O óleo de soja tem um comportamento diferente do apresentado pelo o éster metílico. Não há uma predominância das melhores condições encontradas serem em ensaios de baixa razão solvente/resíduo. O custo para obtenção do óleo de soja é baixo. Desta forma, a melhor condição depende da relação entre o rendimento de extração fornecido pelas condições de extração e dos custos gerais.

O gráfico de massa extraída de astaxantina por custo para o óleo de soja (Figura 28), mostra que o melhor rendimento de extração considerando o custo foi em 90°C, razão de solvente/resíduo 8, agitação 750 rpm em 20 minutos de extração.

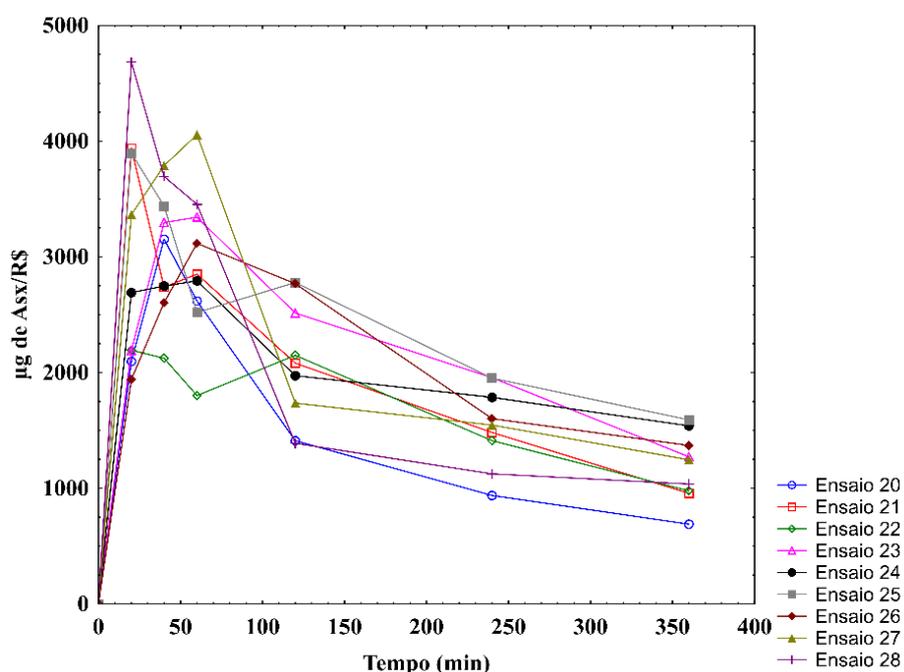


Figura 28 – Gráfico de rendimento de extração por custo para a extração com óleo de soja à 90°C.

Assim, considerando a condição de máxima extração e o custo empregado para a recuperação de astaxantina, o óleo apresenta-se como a melhor alternativa de solvente. A melhor condição estudada para as extrações de astaxantina de resíduos do camarão em óleo de soja é à temperatura de 90°C, razão de 8, agitação de 750 rpm e deve ser efetuada em apenas 20 minutos (condição de máxima extração). Desta maneira, o estudo dos modelos cinéticos e ajuste do dados foram feitos para a condição otimizada do óleo e o tempo de extração foi reduzido para 120 minutos (2h).

4.8 MODELOS CINÉTICOS

Para a realização do estudo cinético da extração foi feita um novo ensaio de extração empregando a condição otimizada do óleo de soja. Os dados obtidos podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12 - Cinética de extração da astaxantina na condição otimizada

Tempo (min)	Concentração (mg/g)	Tempo (min)	Concentração (mg/g)
0	0,00	40	1,55
5	0,62	50	1,48
10	0,76	60	1,40
15	0,97	75	1,24
20	1,28	90	1,09
25	1,50	105	1,02
30	1,55	120	1,00

O modelo matemático descrito pela Equação (36) apresenta um bom ajuste aos dados obtidos e apresentou um coeficiente de determinação (r^2) de 0,955 (Figura 29). Os valores das taxas de extração (k_1) e de degradação (k_2) foram $3,19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

A astaxantina é um composto sensível ao aquecimento, assim, processos de extração em altas temperatura tem a quantidade máxima extraível definida através da diferença entre a taxa de extração pela taxa de degradação. O bom ajuste entre os dados experimentais e o modelo cinético empregado mostra que o sistema de extração sólido-líquido pode ser retratado por uma reação em série. E as taxas de extração e de degradação são reações cinéticas de primeira ordem.

Sebaoui *et al.* (2017) em seu estudo sobre a modelagem cinética da extração de pectina do limão, empregou o mesmo modelo matemático encontrando os parâmetros K_{ext} (equivalente ao K_1) e o K_{deg} (equivalente ao K_2) para diversos valores de pH e temperatura. Os resultados quando comparados ao presente trabalho são da mesma ordem de grandeza, e seus valores são K_{ext} e K_{deg} $5,384 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $0,463 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, para temperatura 94°C. As pequenas diferenças entre os valores são devido as diferenças entre os sistemas comparados.

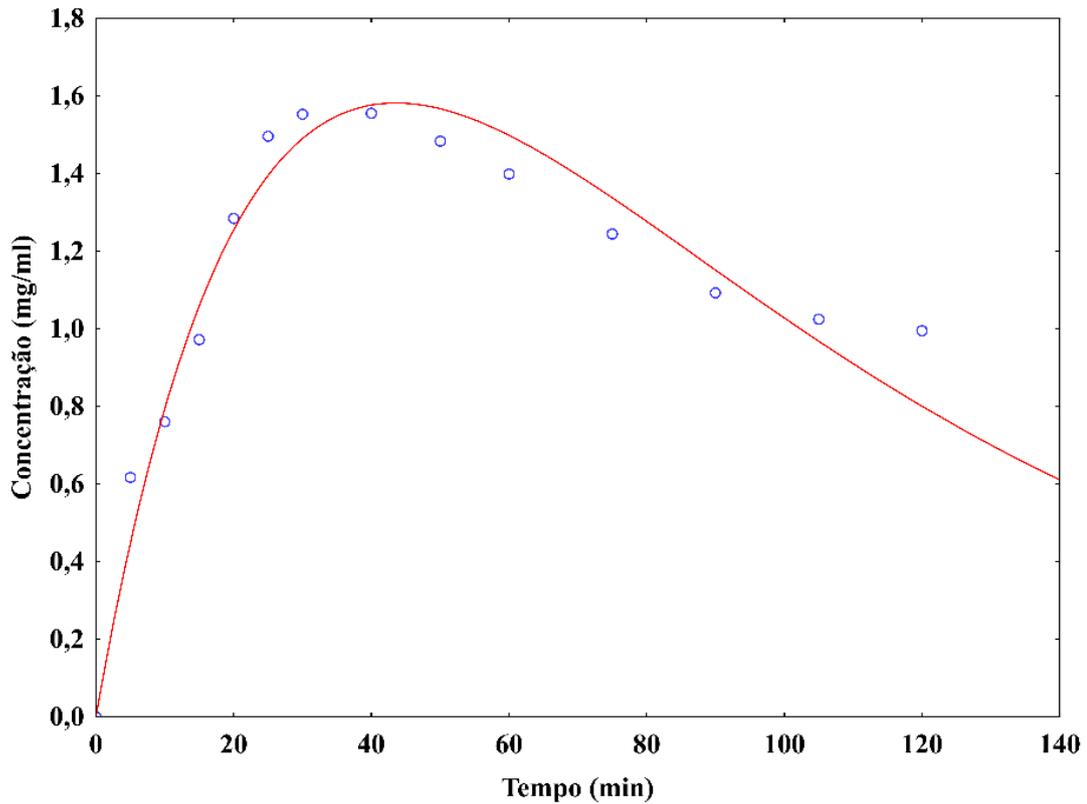


Figura 29 – Curva cinética do processo de extração de astaxantina na condição otimizada para óleo de soja.

Ao obter as velocidades de reação específicas de extração, K_1 , e de degradação, K_2 , foi possível calcular o comportamento das curvas cinéticas para a concentração do sólido e da degradação de astaxantina no sistema de extração através das Equações (35) e (37). Essas curvas são apresentadas na Figura 30.

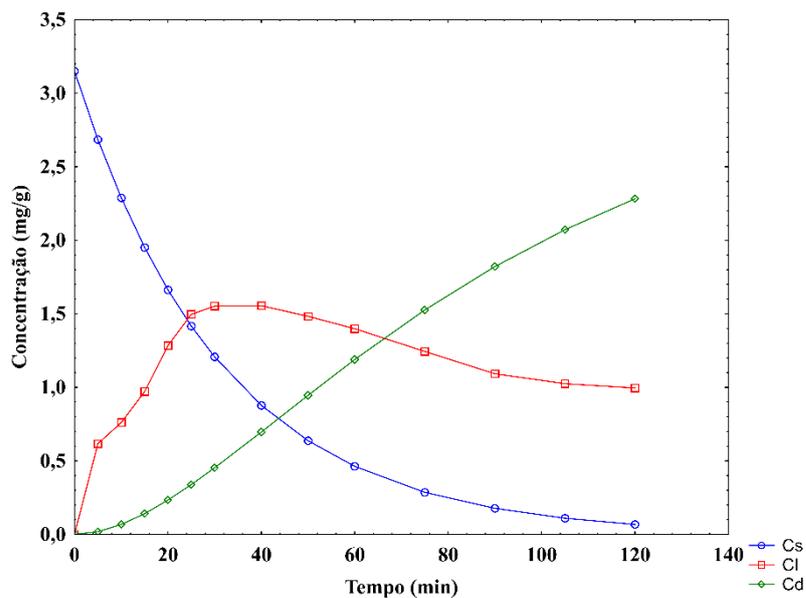


Figura 30 – Cinética de reação da astaxantina para a partícula (C_s), para o líquido (C_l) e de degradação (C_d).

4.9 DIMENSIONAMENTO DE REATOR BATELADA

Os cálculos para o dimensionamento do reator batelada empregam as velocidades específicas de reação (K_1 e K_2) e a Equações (41), (42) e (43) para determinar o tempo ótimo de reação, conversão ótima de reação e a concentração máxima de extração. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores ótimos da extração de astaxantina.

t ótimo (min)	X_s ótimo	$C_{lmáx}$ (mg/g)
43,59	0,75	1,58

Esses valores são muito próximos aqueles apresentados pela cinética de extração e foram utilizados como base para o dimensionamento do reator batelada. Além disso, é possível obter o tempo ótimo de reação a partir da equação de projeto para um reator batelada (Equação 19). Os valores das velocidades específicas de reação também permitem a definição das taxas de reação do sistema de extração. As taxas de reação para o sistema são apresentadas nas Equações (31), (32) e (33).

$$(-r_{Cs}) = 3,19 \times 10^{-2} C_s \quad (51)$$

$$(r_{Cl}) = 3,19 \times 10^{-2} C_s - 1,58 \times 10^{-2} C_l \quad (52)$$

$$(r_{Cd}) = 1,58 \times 10^{-2} C_l \quad (53)$$

Para continuar com o projeto do reator batelada, algumas considerações sobre o processo de produção foram feitas. Essas considerações foram relativas ao tempo de serviço, que compreende os tempos de carga de descarga, aquecimento e limpeza, o tempo de produção diário (t_p) estimado e a produção de astaxantina diária esperada e são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Considerações feitas para o projeto do reator de extração de astaxantina.

t_s (min)	t_p (h)	Produção de astaxantina (g/dia)
30	14	50

Assim, o tempo total de batelada foi calculado com a Equação (44) e os dados provenientes das Tabela 13 e Tabela 14.

$$t = t_o + t_s = 30 \text{ min} + 43,59 \text{ min} = 73,59 \text{ min ou } 1,22h \quad (54)$$

O passo seguinte foi a determinação da quantidade de bateladas que seriam feitas durante um dia de produção. O cálculo foi realizado com a Equação (45).

$$n^\circ \text{ de bateladas} = \frac{\text{tempo de produção}}{t} = \frac{14}{1,22} = 11,4 \cong 11 \text{ bateladas} \quad (55)$$

Após o número de bateladas, foi determinada a produção de astaxantina para cada batelada através da Equação (56), dividindo-se a produção de astaxantina esperada (Tabela 14) pelo número de bateladas.

$$m_{Ab} = \frac{\text{produção de astaxantina}}{\text{n}^\circ \text{ de bateladas}} = \frac{50}{11} = 4,55 \text{ g/batelada} \quad (56)$$

A carga de resíduo por batelada foi calculada tomando como base a quantidade de astaxantina que seria produzida nessas bateladas e regra de três composta relacionando conversão e massas de resíduo e de astaxantina, assim:

$$X = \frac{(50 \times 4,55)}{(0,50 \times 0,00315)} = 144,3 \text{ kg de resíduo} \quad (57)$$

Vale salientar que a conversão utilizada para o cálculo foi de 0,5. Esse valor é empregado pois uma parte da astaxantina produzida é degradada. Desta forma, a quantidade efetiva de astaxantina disponível no processo é equivalente a conversão de 50%. De posse da carga de entrada de resíduos, chega-se ao valor do volume de óleo de soja (V_s) necessário ao processo através da razão solvente/resíduo obtida da condição ótima (8:1), logo, o volume de solvente (V_s) é 1,15 metros cúbicos. Como o sistema estudado não apresenta mudança de volume durante a extração o volume de solvente e o volume útil do tanque são iguais.

Segundo Schmal (2017) é empregado um fator de segurança em cálculos de volume do reator. Além disso, o autor afirma que margem de segurança estabelecida é arbitrária e em determinados casos maior que 100%. Como exemplo, Sawaki *et al.* (2015) empregou um fator de segurança de 25% no cálculo do volume no projeto de um reator perfeitamente agitado (CSTR) para o tratamento de um efluente têxtil.

Neste trabalho, a margem de segurança foi de 30%, assim o volume do tanque foi dado pela Equação (58):

$$V = V_s * 1,3 = 1,15 * 1,3 = 1,5 \text{ m}^3 \quad (58)$$

4.10 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

O processo de ampliação de escala utilizado foi a razão entre a potência por volume de agitação. Este parâmetro de ampliação ocorre atrelado com a similaridade geométrica. Desta forma, o primeiro passo necessário para o processo de ampliação é conhecer as medidas do reator de bancada. Os dados medidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Medidas geométricas do reator de bancada.

Geometria do Tanque	Dados (SI)
Diâmetro do agitador (Di) – m	0,06
Velocidade de Agitação (N) – RPS	12,5
Diâmetro do Tanque (Dt) – m	0,116
Altura do Líquido (Hl) – m	0,073
Altura Agitador/Fundo (Hi) – m	0,022
Hélice 3 pás - pitch 1"	2,54
Defletores	-

Para a determinação da potência do agitador (Equação 46), é indispensável o conhecimento do número de potência (N_{po}), da densidade do fluido (ρ_f), da velocidade de agitação (N) e do diâmetro do agitador (Di).

Assim, empregando a Equação (47) e os dados das Tabela 7 e Tabela 15 foi calculado o número de Reynolds (Re).

$$Re = \frac{883 * 12,5 * (0,06)^2}{0,00942} = 4218,15$$

O impulsor utilizado para a extração foi uma hélice marinha com 3 pás e o sistema de extração não tinha defletores. Desta maneira, o N_{po} é determinado através das Equações (48) e (49), dos dados Tabela 16 e da Figura 13. Logo:

$$Fr = \frac{Di * (N^2)}{g} = \frac{0,06 * 12,5^2}{9,81} = 0,96$$

Tabela 16 – Coeficientes para o cálculo do n° de potência corrigido para sistemas sem defletores e $Re > 300$

Tanque sem Defletores e $Re > 300$		
Coeficientes	a	b
	2,1	18
	Φ (aproximado)	
	0,37	

$$N_{po} = \Phi * Fr^{((1/b) * (a - \log(Re)))} = 0,37 * \left(0,96^{\left(\frac{1}{18}\right) * (2,1 - \log_{10} 4218,15)}\right) = 0,37$$

Calculado o n° de potência, foi possível calcular a potência de agitação, assim:

$$\dot{W}_1 = N_{po} N^3 D_i^5 \rho_F = 0,37 * 12,5^3 * 0,06^5 * 883 = 0,5 W$$

Para estabelecer a relação potência/volume, calcula-se em seguida o volume do reator batelada.

$$V_1 = \frac{\pi * Dt^2}{4} * H_l = \frac{\pi * 0,116^2}{4} * 0,073 = 0,00077 m^3$$

Assim, a relação potência por volume será

$$\frac{\dot{W}_1}{V_1} = \frac{0,5}{7,71 * 10^{-4}} = 645,6 \frac{W}{m^3}$$

De posse do valor dessa relação potência/volume do sistema 1(bancada) é empregada a Equação (21) para obter a potência do tanque 2.

$$\dot{W}_2 = 645,6 * 1,5 = 969 W$$

As relações geométricas para dimensionamento de tanques ou reatores têm os fatores típicos de forma. Por exemplo, a razão entre os diâmetros do tanque e do impulsor normalmente é de 3. Quando as relações geométricas tem razões não usuais, um fator de correção (f_c) é empregado. O cálculo do fator de correção é apresentado na Equação (59).

$$f_c = \sqrt{\frac{\left(\frac{DT}{Di}\right) * \left(\frac{HL}{Di}\right)}{\left(\frac{DT}{Di}\right)_{padra\tilde{o}} * \left(\frac{HL}{Di}\right)_{padra\tilde{o}}} = \sqrt{\frac{1,93 * 1,22}{3 * 3}} = 0,51 \quad (59)$$

Aplicado o fator de correção para a potência calculada do sistema 2, chega-se à Equação (60).

$$\dot{W}_{2\text{ corrigido}} = f_c * \dot{W}_2 = 0,51 * 969 = 495 W \quad (60)$$

As dimensões dos sistemas de extração são exibidas na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados dos sistemas de bancada (1) e do sistema ampliado.

	Reator Bancada	Reator Ampliação
D. Impulsor (Di) – m	0,06	0,60
Nº de Rotações (N) – RPM	750	162
D. Tanque (DT) – m	0,116	1,16
Altura Líquido (HL) – m	0,073	0,73
Altura Agitador/Fundo (Hi) – m	0,022	0,22
Potência de Agitação – W	0,50	495
Volume do Tanque – m ³	0,0007	1,50

5 CONCLUSÃO

As extrações de astaxantina com óleo de soja e éster metílico de óleo de soja mostram que o aumento dos parâmetros (temperatura, razão solvente/resíduo e agitação) acarreta em aumento dos rendimentos de extração de astaxantina. Entretanto, o impacto dos parâmetros é maior no rendimento com óleo de soja devido sua maior viscosidade. A melhor condição de extração para o óleo de soja foi 90°C, razão 8, 750 rpm com um rendimento de 128,47 µg de astaxantina/g de resíduo. Enquanto para o éster metílico de óleo de soja foi 60°C, razão 8 e 500 rpm e rendimento de 107,16 µg de astaxantina/g de resíduo.

Quando analisados estatisticamente, as melhores condições de extração obtidas para óleo de soja e éster metílico, através do perfil de desejabilidade, foram 90°C, razão 8 e 750 rpm e 60°C, razão 8 e 750 rpm, respectivamente. Por fim, a análise do custo de produção foi feita. O óleo de soja foi melhor alternativa do que o éster metílico. A vantagem do óleo em relação ao éster, deve-se ao custo elevado de aquisição do éster metílico para realização das extrações. O óleo foi escolhido como melhor solvente de extração pois teve melhor extração mássica e custo menor. Vale salientar também que em altas temperaturas ocorre a degradação da astaxantina, desta maneira, a extração em altas temperaturas (> 60°C) deve ser feitas com o mínimo de tempo possível, para o estudo em questão entre 20-40 minutos.

O modelo cinético baseado em uma reação em série ($A \rightarrow B \rightarrow C$) apresentou bom ajuste com os dados experimentais obtidos, sendo as velocidades k_1 igual a $3,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, k_2 igual a $1,58 \times 10^{-2}$ e o coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,955. Os dados permitiram o desenvolvimento de um reator batelada de baixo custo e a ampliação de escala de extração de astaxantina dos resíduos de camarão.

O projeto do reator pode contribuir diretamente na geração de emprego e renda para diversas pessoas sejam por meio de cooperativas ou em comunidades ribeirinhas em que a pesca de crustáceos é a principal atividade econômica.

Além disso, podem ser empregadas por pequenos e médios produtores de camarão (carcinicultura) que viriam seus lucros serem aumentados por meio da recuperação da astaxantina. Por fim, o emprego dos resíduos de camarão em um processo de extração evitam que o meio ambiente seja poluído. Já que os resíduos de crustáceos são altamente poluentes.

Como sugestão para futuros trabalhos, pode-se destacar: a utilização de um processo contínuo de extração, a purificação da astaxantina do óleo de soja, aumentando a sua pureza e, conseqüentemente seu valor.

REFERÊNCIAS

ADADI, P.; BARAKOVA, N. V.; KRIVOSHAPKINA, E. F. Selected methods of extracting carotenoids, characterization, and health concerns: A review. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 24, p. 5925-5947, 2018. ISSN 0021-8561.

ADETUNJI, L. R.; ADEKUNLE, A.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, V. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 239-250, 2017/01/01/ 2017. ISSN 0268-005X. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1630354X> >.

AL-FARSI, M. A.; LEE, C. Y. Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. **Food Chemistry**, v. 108, n. 3, p. 977-985, 2008/06/01/ 2008. ISSN 0308-8146. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607012654> >.

AMBATI, R. R.; PHANG, S. M.; RAVI, S.; ASWATHANARAYANA, R. G. Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications--a review. **Mar Drugs**, v. 12, n. 1, p. 128-52, Jan 7 2014. ISSN 1660-3397 (Electronic)

1660-3397 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24402174> >.

AMBIGAIPALAN, P.; SHAHIDI, F. Bioactive peptides from shrimp shell processing discards: Antioxidant and biological activities. **Journal of Functional Foods**, v. 34, p. 7-17, 2017/07/01/ 2017. ISSN 1756-4646. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464617302025> >.

BALIETTI, M.; GIANNUBILO, S. R.; GIORGETTI, B.; SOLAZZI, M.; TURI, A.; CASOLI, T.; CIAVATTINI, A.; FATTORETTIA, P. The effect of astaxanthin on the aging rat brain: gender-related differences in modulating inflammation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 2, p. 615-618, 2016. Available at: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsfa.7131> >.

BALYAN, U.; SARKAR, B. Aqueous extraction kinetics of phenolic compounds from jamun (*Syzygium cumini* L.) seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 2, p. 372-389, 2017. ISSN 1094-2912.

BART, H.-J.; PILZ, S. **Industrial scale natural products extraction**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 3527635130.

BERK, Z. **Food process engineering and technology**. Academic Press, 2018. ISBN 0128120541.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0470115394.

CHABBI, A.; YALLESE, M. A.; MEDDOUR, I.; NOUIOUA, M.; MABROUKI, T.; GIRARDIN, F. Predictive modeling and multi-response optimization of technological parameters in turning of Polyoxymethylene polymer (POM C) using RSM and desirability function. **Measurement**, v. 95, p. 99-115, 2017. ISSN 0263-2241.

CHAN, C.-H.; YUSOFF, R.; NGOH, G.-C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical engineering research and design**, v. 92, n. 6, p. 1169-1186, 2014. ISSN 0263-8762.

CHEN, H. M.; MEYERS, S. P. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 3, p. 892-896, 1982. ISSN 0022-1147.

CHENG, X.-Y.; XIONG, Y.-J.; YANG, M.-M.; ZHU, M.-J. Preparation of astaxanthin mask from *Phaffia rhodozyma* and its evaluation. **Process Biochemistry**, v. 79, p. 195-202, 2019/04/01/ 2019. ISSN 1359-5113. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511318316052> >.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion: 2d Ed.** Clarendon Press, 1975.

DOAN, C. T.; TRAN, T. N.; NGUYEN, V. B.; VO, T. P. K.; NGUYEN, A. D.; WANG, S.-L. Chitin extraction from shrimp waste by liquid fermentation using an alkaline protease-producing strain, *Brevibacillus parabrevis*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 706-715, 2019/06/15/ 2019. ISSN 0141-8130. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018354618> >.

EGGERSDORFER, M.; WYSS, A. Carotenoids in human nutrition and health. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 652, p. 18-26, 2018/08/15/ 2018. ISSN 0003-9861. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003986118301656> >.

EL-NAWAWI, S. A.; SHEHATA, F. R. Extraction of pectin from Egyptian orange peel. Factors affecting the extraction. **Biological Wastes**, v. 20, n. 4, p. 281-290, 1987. ISSN 0269-7483.

FAKHRI, S.; ABBASZADEH, F.; DARGAHI, L.; JORJANI, M. Astaxanthin: A mechanistic review on its biological activities and health benefits. **Pharmacological Research**, v. 136, p. 1-20, 2018/10/01/ 2018. ISSN 1043-6618. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1043661818309976> >.

FAN, T. Viscosity Measurement Using CANNON-FENSKE Viscometers. 2001.

FAO, O. D. N. U. P. A. E. A.-. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the sustainable development goals.** Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018. 227 pp.

FERREIRA, M. D. M.; ZAMITH, H. P. D. S.; ABRANTES, S. D. M. P. Astaxantina: seu uso como corante natural alimentício. 2014. ISSN 0073-9855.

FOGLER, H. S.; GÜRMEEN, M. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2005. **There is no corresponding record for this reference.**[Google Scholar], p. 741-760, 1999.

FRANCO-ZAVALA, M. **Extracción de astaxantina a partir de residuos de camarón ensilados por métodos ácido y bacteriano.** 2010. Tesis de Doctorado. División de Ciencias Biológicas y de la Salud ...

GAINZA, O.; RAMÍREZ, C.; RAMOS, A. S.; ROMERO, J. Intestinal microbiota of white shrimp *Penaeus vannamei* under intensive cultivation conditions in Ecuador. **Microbial ecology**, v. 75, n. 3, p. 562-568, 2018. ISSN 0095-3628.

GOULA, A. M.; VERVERI, M.; ADAMOPOULOU, A.; KADERIDES, K. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 821-830, 2017/01/01/ 2017. ISSN 1350-4177. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716302619> >.

GROSSO, C.; VALENTAO, P.; FERRERES, F.; ANDRADE, P. B. Alternative and efficient extraction methods for marine-derived compounds. **Mar Drugs**, v. 13, n. 5, p. 3182-230, May 21 2015. ISSN 1660-3397 (Electronic)

1660-3397 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26006714> >.

GUO, N.; SUN, J.; ZHANG, Z.; MAO, X. Recovery of Chitin and Protein from Shrimp Head Waste by Endogenous Enzyme Autolysis and Fermentation. **Journal of Ocean University of China**, v. 18, n. 3, p. 719-726, 2019/06/01 2019. ISSN 1993-5021. Available at: < <https://doi.org/10.1007/s11802-019-3867-9> >.

HANDAYANI, A. D.; SUTRISNO; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: studies of extraction kinetics and thermodynamic. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 10, p. 4414-9, Jul 2008. ISSN 0960-8524 (Print)

0960-8524 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17911016> >.

HOLANDA, H. D. D.; NETTO, F. M. Recovery of components from shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) processing waste by enzymatic hydrolysis. **Journal of food science**, v. 71, n. 5, p. C298-C303, 2006. ISSN 0022-1147.

HOOSHMAND, H.; SHABANPOUR, B.; MOOSAVI-NASAB, M.; GOLMAKANI, M. T. Optimization of carotenoids extraction from blue crab (*Portunus pelagicus*) and shrimp (*Penaeus semisulcatus*) wastes using organic solvents and vegetable oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 5, p. e13171, 2017. ISSN 0145-8892.

HU, J.; LU, W.; LV, M.; WANG, Y.; DING, R.; WANG, L. Extraction and purification of astaxanthin from shrimp shells and the effects of different treatments on its content. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 1, p. 24-29, 2019. ISSN 0102-695X.

KISHIMOTO, Y.; YOSHIDA, H.; KONDO, K. Potential Anti-Atherosclerotic Properties of Astaxanthin. **Marine Drugs**, v. 14, n. 2, p. 35, 2016. ISSN 1660-3397. Available at: < <http://www.mdpi.com/1660-3397/14/2/35> >.

KOLLER, M.; MUHR, A.; BRAUNEGG, G. Microalgae as versatile cellular factories for valued products. **Algal Research**, v. 6, p. 52-63, 2014/10/01/ 2014. ISSN 2211-9264. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211926414000782> >.

KOTHARI, D.; LEE, J.-H.; CHON, J.-W.; SEO, K.-H.; KIM, S.-K. Improved astaxanthin production by Xanthophyllomyces dendrorhous SK984 with oak leaf extract and inorganic phosphate supplementation. **Food Science and Biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 1171-1176, 2019/08/01 2019. ISSN 2092-6456. Available at: < <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00604-w> >.

KUMARI, B.; TIWARI, B. K.; HOSSAIN, M. B.; RAI, D. K.; BRUNTON, N. P. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols from potato peels: profiling and kinetic modelling. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 52, n. 6, p. 1432-1439, 2017. ISSN 0950-5423. Available at: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijfs.13404> >.

KUNTHAKUDEE, N.; SUNSANDEE, N.; CHUTVIRASAKUL, B.; RAMAKUL, P. Extraction of lycopene from tomato with environmentally benign solvents: Box-Behnken design and optimization. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-10, 2019. ISSN 0098-6445.

LERFALL, J. Carotenoids: Occurrence, Properties and Determination. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Academic Press, 2016. p.663-669. ISBN 978-0-12-384953-3.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 11, p. 4140-4143, 1999. ISSN 0888-5885.

LI, E.; XU, C.; WANG, X.; WANG, S.; ZHAO, Q.; ZHANG, M.; QIN, J. G.; CHEN, L. Gut Microbiota and its Modulation for Healthy Farming of Pacific White Shrimp *Litopenaeus vannamei*. **Reviews in Fisheries Science & Aquaculture**, v. 26, n. 3, p. 381-399, 2018/07/03 2018. ISSN 2330-8249. Available at: < <https://doi.org/10.1080/23308249.2018.1440530> >.

LI, J.; SUN, W.; RAMASWAMY, H. S.; YU, Y.; ZHU, S.; WANG, J.; LI, H. High Pressure Extraction of Astaxanthin from Shrimp Waste (*Penaeus Vannamei* Boone): Effect on Yield and Antioxidant Activity. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 2, p. e12353, 2017.

ISSN 0145-8876. Available at: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpe.12353> >.

LIM, K. C.; YUSOFF, F. M.; SHARIFF, M.; KAMARUDIN, M. S. Astaxanthin as feed supplement in aquatic animals. **Reviews in Aquaculture**, v. 10, n. 3, p. 738-773, 2018. ISSN 1753-5123.

LINH, T. C. RESEARCH ON PROTEIN HYDROLYSIS FROM SHRIMP WASTE USING COMMERCIAL PROTEASES. **Vietnam Journal of Science and Technology**, v. 54, n. 4A, p. 140, 2016. ISSN 2525-2518.

MACHADO, F. R. S.; TREVISOL, T. C.; BOSCHETTO, D. L.; BURKERT, J. F. M.; FERREIRA, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V.; BURKERT, C. A. V. Technological process for cell disruption, extraction and encapsulation of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. **Journal of Biotechnology**, v. 218, p. 108-114, 2016/01/20/ 2016. ISSN 0168-1656. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165615302029> >.

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, 2017/02/01/ 2017. ISSN 0959-6526. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616320972> >.

MARTÍNEZ-DELGADO, A. A.; KHANDUAL, S.; VILLANUEVA-RODRÍGUEZ, S. J. Chemical stability of astaxanthin integrated into a food matrix: effects of food processing and methods for preservation. **Food chemistry**, v. 225, p. 23-30, 2017. ISSN 0308-8146.

MARTÍNEZ, D.; MENÉNDEZ, C.; HERNÁNDEZ, L.; SOBRINO, A.; TRUJILLO, L. E.; RODRÍGUEZ, I.; PÉREZ, E. R. Scaling-up batch conditions for efficient sucrose hydrolysis catalyzed by an immobilized recombinant *Pichia pastoris* cells in a stirrer tank reactor. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 25, p. 39-42, 2017. ISSN 0717-3458.

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, 2017/04/01/ 2017. ISSN 0924-2244. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224416304939> >.

MCCONVILLE, F. X.; KESSLER, S. B. Scale-Up of Mixing Processes: A Primer. **Chemical Engineering in the Pharmaceutical Industry: Active Pharmaceutical Ingredients**, p. 241-259, 2019.

MEZZOMO, N.; FERREIRA, S. R. Carotenoids functionality, sources, and processing by supercritical technology: a review. **Journal of Chemistry**, v. 2016, 2016. ISSN 2090-9063.

MEZZOMO, N.; MAESTRI, B.; DOS SANTOS, R. L.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: influence of extraction method on carotenoid concentration. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1383-91, Sep 15 2011. ISSN 1873-3573 (Electronic)

0039-9140 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21807199> >.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Supercritical fluid extraction of carotenoid fraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 74, p. 22-33, 2013/02/01/ 2013. ISSN 0896-8446. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684461200366X> >.

MIRANDA-PINTO, C. O. B. D.; SOUZA, E. D. **Manual de trabalhos práticos de físico-química**. Editora Universidade de Minas Gerais, 2006. ISBN 8570414668.

MONTERO, P.; CALVO, M. M.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; GÓMEZ-ESTACA, J. Microcapsules containing astaxanthin from shrimp waste as potential food coloring and functional ingredient: Characterization, stability, and bioaccessibility. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, p. 229-236, 2016. ISSN 00236438.

MUSSAGY, C. U.; WINTERBURN, J.; SANTOS-EBINUMA, V. C.; PEREIRA, J. F. B. Production and extraction of carotenoids produced by microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 3, p. 1095-1114, February 01 2019. ISSN 1432-0614. Available at: < <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9557-5> >.

NGAMWONGLUMLERT, L.; DEVAHASTIN, S. Carotenoids. In: (Ed.). **Reference Module in Food Science**: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-08-100596-5.

NGUYEN, K. D. Astaxanthin: A comparative case of synthetic vs. natural production. 2013.

NORSHAZILA, S.; KOY, C.; RASHIDI, O.; HO, L.; AZRINA, I.; NURUL ZAIZULIANA, R.; ZARINAH, Z. The effect of time, temperature and solid to solvent ratio on pumpkin carotenoids extracted using food grade solvents. **Sains Malaysiana**, v. 46, n. 2, p. 231-237, 2017.

OHH, M.-H.; KIM, S.; PAK, S. C.; CHEE, K.-M. Effects of dietary supplementation with astaxanthin on histamine induced lesions in the gizzard and proventriculus of broiler chicks. **Asian-Australasian journal of animal sciences**, v. 29, n. 6, p. 872, 2016.

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. ISSN 22119264.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, v. 173, p. 943-950, 2015/04/15/ 2015. ISSN 0308-8146. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614017002> >.

POUR HOSSEINI, S. R.; TAVAKOLI, O.; SARRAFZADEH, M. H. Experimental optimization of SC-CO₂ extraction of carotenoids from *Dunaliella salina*. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 121, p. 89-95, 2017/03/01/ 2017. ISSN 0896-8446. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844616304363> >.

PRAMEELA, K.; VENKATESH, K.; IMMANDI, S. B.; KASTURI, A. P. K.; RAMA KRISHNA, C.; MURALI MOHAN, C. Next generation nutraceutical from shrimp waste: The convergence of applications with extraction methods. **Food Chem**, v. 237, p. 121-132, Dec 15 2017. ISSN 0308-8146 (Print)

0308-8146 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28763972> >.

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, p. 364-371, 2010. ISSN 15375110.

QIN, C.; TANG, J.; BI, F.; XI, Z.; ZHAO, L. Experimental and simulation study of nylon 6 solid-liquid extraction process. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 5, p. 1022-1030, 2018/05/01/ 2018. ISSN 1004-9541. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954117307553> >.

QIU, L.; CHEN, M.-M.; WAN, X.-Y.; LI, C.; ZHANG, Q.-L.; WANG, R.-Y.; CHENG, D.-Y.; DONG, X.; YANG, B.; WANG, X.-H.; XIANG, J.-H.; HUANG, J. Characterization of a new member of Iridoviridae, Shrimp hemocyte iridescent virus (SHIV), found in white leg shrimp (*Litopenaeus vannamei*). **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 11834, 2017/09/19 2017. ISSN 2045-2322. Available at: < <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10738-8> >.

RADZALI, S. A.; BAHARIN, B. S.; OTHMAN, R.; MARKOM, M.; RAHMAN, R. A. Co-solvent Selection for Supercritical Fluid Extraction of Astaxanthin and Other Carotenoids from *Penaeus monodon* Waste. **Journal of Oleo Science**, v. 63, n. 8, p. 769-777, 2014.

RAMIRO, B. D. O. Análise morfológica do camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii* e do camarão marinho *Litopenaeus vannamei*. 2017.

RAO, A. R.; SARADA, R.; RAVISHANKAR, G. A. Stabilization of astaxanthin in edible oils and its use as an antioxidant. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 6, p. 957-965, 2007. ISSN 0022-5142.

RAZI PARJIKOLAEI, B.; BAHIJ EL-HOURI, R.; FRETTE, 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, 2015/06/01/ 2015. ISSN

0260-8774. Available at: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877415000199>>.

RAZI PARJIKOLAEI, B.; ERRICO, M.; BAHIJ EL-HOURI, R.; MANTELL, C.; FRETTE, X. C.; CHRISTENSEN, K. V. Process design and economic evaluation of green extraction methods for recovery of astaxanthin from shrimp waste. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 73-82, 2017. ISSN 02638762.

RICARDO, P. M. N. **Quantificação de astaxantina e α -tocoferol em lagostim *Procambarus clarkii* e seus subprodutos por UHPLC-DAD e determinação da sua actividade antioxidante**. 2013.

RICHARDSON, J.; COULSON, J.; BACKHURST, J. R.; HARKER, J. H. **Chemical Engineering: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer**. 6^a. Elsevier Engineering Information, Incorporated, 1999. 895.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Food carotenoids: chemistry, biology and technology**. John Wiley & Sons, 2015. ISBN 1118733304.

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.; BHASKAR, N.; SIDDEGOWDA, G.; SATHISHA, A.; SURESH, P. Recovery of carotenoids from ensilaged shrimp waste. **Bioresource technology**, v. 98, n. 8, p. 1642-1646, 2007. ISSN 0960-8524.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Manag**, v. 26, n. 10, p. 1092-8, 2006. ISSN 0956-053X (Print)

0956-053X (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16129592> >.

SACHINDRA, N. M.; MAHENDRAKAR, N. S. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. **Bioresour Technol**, v. 96, n. 10, p. 1195-200, Jul 2005. ISSN 0960-8524 (Print). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15683912> >.

SAINI, R. K.; KEUM, Y. S. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. **Food Chem**, v. 240, p. 90-103, Feb 1 2018. ISSN 0308-8146 (Print)

0308-8146 (Linking). Available at: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28946359> >.

SAWAKI, R.; PARENTE, T.; ALEXANDRE, J.; LIMA, A.; RIBEIRO, J.; NETO, E. A.; NASCIMENTO, R. **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO DESEMPENHO DE REATORES DE FLUXO CONTÍNUO E EM BATELADA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO O SOFTWARE LIVRE PYTHON**. 2015. ISSN 2359-1757.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores-Aplicação na Engenharia Química, 3a Edição**. Synergia Editora, 2017.

SEBAOUI, O.; MOUSSAOUI, R.; KADI, H.; MICHAUD, P.; DELATTRE, C. Kinetic Modeling of Pectin Extraction from Wasted Citrus Lemon L. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 7, p. 2329-2337, 2017. ISSN 1877-2641.

SENAPATI, S.; KUMAR, G. P.; SINGH, C. B.; XAVIER, K. M.; CHOUKSEY, M.; NAYAK, B.; BALANGE, A. K. Melanosis and quality attributes of chill stored farm raised whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*). **Journal of Applied and Natural Science**, v. 9, n. 1, p. 626-631, 2017. ISSN 2231-5209.

SHAH, M. M. R.; LIANG, Y.; CHENG, J. J.; DAROCH, M. Astaxanthin-Producing Green Microalga *Haematococcus pluvialis*: From Single Cell to High Value Commercial Products. **Frontiers in Plant Science**, v. 7, n. 531, 2016-April-28 2016. ISSN 1664-462X. Available at: < <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2016.00531> >.

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. ISSN 0141-8130.

SILVA, A. K. N. D.; RODRIGUES, B. D.; SILVA, L. H. M. D.; RODRIGUES, A. M. D. C. Drying and extraction of astaxanthin from pink shrimp waste (*Farfantepenaeus subtilis*): the applicability of spouted beds. **Food Science and Technology**, 2018. ISSN 1678-457X 0101-2061.

SILVA, D. M. D. L. **Avaliação da capacidade antioxidante do óleo vegetal oriundo da extração de astaxantina a partir da farinha e do resíduo de camarão (*Litopenaeus Vannamei*)**. 2016. Brasil

SILVA, L. P. S.; MARTÍNEZ, J. Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid extraction of oleoresin from red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 133, p. 30-39, 2014/07/01/ 2014. ISSN 0260-8774. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877414000806> >.

SOUZA, F. M. D.; FERREIRA, R. D. M. S.; CARDOSO, R. Utilização da casca de camarão para produção de quitina. 2015.

SOWMYA, P. R.-R.; ARATHI, B. P.; VIJAY, K.; BASKARAN, V.; LAKSHMINARAYANA, R. Astaxanthin from shrimp efficiently modulates oxidative stress and allied cell death progression in MCF-7 cells treated synergistically with β -carotene and lutein from greens. **Food and Chemical Toxicology**, v. 106, p. 58-69, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0278-6915. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691517302521> >.

STRATI, I. F.; GOGOU, E.; OREOPOULOU, V. Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 668-674, 2015/04/01/ 2015. ISSN 0960-3085. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308514001205> >.

STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review. **Food Research International**, v. 65, p. 311-321, 2014/11/01/ 2014. ISSN 0963-9969. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914006322> >.

TAN, Y. N.; LEE, P. P.; CHEN, W. N. Microbial extraction of chitin from seafood waste using sugars derived from fruit waste-stream. **AMB Express**, v. 10, n. 1, p. 17, 2020/01/28 2020. ISSN 2191-0855. Available at: < <https://doi.org/10.1186/s13568-020-0954-7> >.

TSIBRANSKA, I.; TYLKOWSKI, B.; KOCHANOV, R.; ALIPIEVA, K. Extraction of biologically active compounds from *Sideritis* ssp. L. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. 4, p. 273-280, 2011/10/01/ 2011. ISSN 0960-3085. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308510001082> >.

VISWANATH, D. S.; GHOSH, T. K.; PRASAD, D. H.; DUTT, N. V.; RANI, K. Y. **Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data**. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 1402054823.

WANG, W.; ISHIKAWA, M.; KOSHIO, S.; YOKOYAMA, S.; SAKHAWAT HOSSAIN, M.; MOSS, A. S. Effects of dietary astaxanthin supplementation on juvenile kuruma shrimp, *Marsupenaeus japonicus*. **Aquaculture**, v. 491, p. 197-204, 2018/04/01/ 2018. ISSN 0044-8486. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0044848617319968> >.

WEERATUNGE, W. K. O. V.; PERERA, B. G. K. Formulation of a fish feed for goldfish with natural astaxanthin extracted from shrimp waste. **Chemistry Central Journal**, v. 10, n. 1, p. 44, July 19 2016. ISSN 1752-153X. Available at: < <https://doi.org/10.1186/s13065-016-0190-z> >.

XIAO, X.; SONG, W.; WANG, J.; LI, G. Microwave-assisted extraction performed in low temperature and in vacuo for the extraction of labile compounds in food samples. **Analytica chimica acta**, v. 712, p. 85-93, 2012. ISSN 0003-2670.

YANG, Y.; KIM, B.; PARK, Y.-K.; KOO, S. I.; LEE, J.-Y. Astaxanthin prevents TGF β 1-induced pro-fibrogenic gene expression by inhibiting Smad3 activation in hepatic stellate cells. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1850, n. 1, p. 178-185, 2015/01/01/ 2015. ISSN 0304-4165. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030441651400350X> >.

YOSHIDA, H.; YANAI, H.; ITO, K.; TOMONO, Y.; KOIKEDA, T.; TSUKAHARA, H.; TADA, N. Administration of natural astaxanthin increases serum HDL-cholesterol and adiponectin in subjects with mild hyperlipidemia. **Atherosclerosis**, v. 209, n. 2, p. 520-523, 2010/04/01/ 2010. ISSN 0021-9150. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021915009008430> >.

YOUNES, I.; HAJJI, S.; FRACHET, V.; RINAUDO, M.; JELLOULI, K.; NASRI, M. Chitin extraction from shrimp shell using enzymatic treatment. Antitumor, antioxidant and antimicrobial activities of chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 489-498, 2014/08/01/ 2014. ISSN 0141-8130. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813014003961> >.

YOUNES, I.; HAJJI, S.; RINAUDO, M.; CHAABOUNI, M.; JELLOULI, K.; NASRI, M. Optimization of proteins and minerals removal from shrimp shells to produce highly acetylated chitin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 246-253, 2016/03/01/ 2016. ISSN 0141-8130. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813015005784> >.

ZAGHDOUDI, K.; PONTVIANNE, S.; FRAMBOISIER, X.; ACHARD, M.; KUDAIBERGENOVA, R.; AYADI-TRABELSI, M.; KALTHOUM-CHERIF, J.; VANDERESSE, R.; FROCHOT, C.; GUIAVARC'H, Y. Accelerated solvent extraction of carotenoids from: Tunisian Kaki (*Diospyros kaki* L.), peach (*Prunus persica* L.) and apricot (*Prunus armeniaca* L.). **Food Chemistry**, v. 184, p. 131-139, 2015/10/01/ 2015. ISSN 0308-8146. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615004446> >.

ZENG, S.; HUANG, Z.; HOU, D.; LIU, J.; WENG, S.; HE, J. Composition, diversity and function of intestinal microbiota in pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) at different culture stages. **PeerJ**, v. 5, p. e3986, 2017. ISSN 2167-8359.

ZHANG, B.; LIU, J.; CHENG, L.; ZHANG, Y.; HOU, S.; SUN, Z.; LI, H.; HAN, Y. Carotenoid composition and expression of biosynthetic genes in yellow and white foxtail millet [*Setaria italica* (L.) Beauv]. **Journal of Cereal Science**, v. 85, p. 84-90, 2019/01/01/ 2019. ISSN 0733-5210. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521017304447> >.

ZHANG, D.; WANG, F.; DONG, S.; LU, Y. De novo assembly and transcriptome analysis of osmoregulation in *Litopenaeus vannamei* under three cultivated conditions with different salinities. **Gene**, v. 578, n. 2, p. 185-193, 2016/03/10/ 2016. ISSN 0378-1119. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378111915015127> >.

ZULUAGA, M.; GUEGUEN, V.; LETOURNEUR, D.; PAVON-DJAVID, G. Astaxanthin-antioxidant impact on excessive Reactive Oxygen Species generation induced by ischemia and reperfusion injury. **Chemico-Biological Interactions**, v. 279, p. 145-158, 2018/01/05/ 2018. ISSN 0009-2797. Available at: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009279717307160>>.