



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

Renan Araújo Siqueira Tupinambá

**IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOIDES DA  
TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*) NA  
FARINHA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)**

BELÉM - PA

2017



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

Renan Araújo Siqueira Tupinambá

**IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOIDES DA  
TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*) NA  
FARINHA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, para obtenção de grau em Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa

BELÉM - PA

2017



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

Renan Araújo Siqueira Tupinambá

**IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOIDES DA TORTA DO  
MESOCARPO DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*) NA FARINHA DE MANDIOCA  
(*Manihot esculenta* Crantz)**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa (Orientadora)  
**PPGCTA / ITEC / UFPA**

---

Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo (Membro)  
**PPGEQ / ITEC / UFPA**

---

Profa. Dra. Ana Vânia Carvalho (Membro)  
**PPGCTA / UFPA / EMBRAPA**

---

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena (Suplente)  
**PPGCTA / ITEC / UFPA**

Aprovado em: \_\_\_ / \_\_\_ / 2017

CONCEITO: \_\_\_\_\_

**DEDICATÓRIA.** A minha mãe Benigna Araújo e irmã Renata Tupinambá que são a razão do meu viver. Tudo em minha vida é por vocês.

## AGRADECIMENTOS

A Deus antes de tudo, por me conceder o dom da vida e guiar-me frente a todas as dificuldades. A minha mãe Benigna, ao meu pai Gracy, a minha irmã Renata e a todos da minha família que me dão forças todos os dias para que eu nunca desista dos meus sonhos. Cada vitória alcançada é graças a vocês! Muito obrigado pelo amor incondicional!

A Universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização do mestrado na instituição.

Aos amigos encontrados nesta caminhada, como também aos mais antigos, obrigado por me proporcionarem muita alegria e por muitas vezes me fazerem esquecer que temos tantas responsabilidades e um mundo nas costas. Em especial para Cindy, Lúcia e Jean. Guardarei eternamente todos vocês em minhas lembranças.

A minha grande parceira de laboratório e de vida Adriane Lago (“Golbalt”). Eu não tenho palavras para descrever o quão é importante para mim. Obrigado por ser meu porto seguro, cuidar de mim e dividir comigo as alegrias e tristezas desta vida. Tudo se torna mais leve e tranquilo ao teu lado. Eu amo você!

Aos “legais”, Sara, Karina e Ramon. Vocês são incríveis! Todos os momentos que dividimos foram demais. Vocês têm um lugar especialíssimo em meu coração.

A minha mãe postiça Jaqueline Moraes por me acolher como uma mãe acolhe a um filho. Meu amor por você não tem definição.

A minha prima-irmã Bia Siqueira. Obrigado por me repassar a paz e tranquilidade da tua alma. A todos os integrantes do Laboratório de Operações de Separação por me auxiliarem e fazerem do meu ambiente de trabalho um lugar feliz e prazeroso de se estar. Muito obrigado a todos!

Aos integrantes do Laboratório de Equilíbrio de Fases por serem amigos tão especiais. Paulo Chada e Elaine, cada dia/noite de trabalho ao lado de vocês foi sensacional. Obrigado por todas as brincadeiras e risadas de doer o rosto.

Agradeço também ao Laboratório de Produtos de Origem animal pela cordialidade e simpatia para o uso de seus equipamentos para a realização de meu projeto de pesquisa.

Aos meus orientadores Nadia Cristina Fernandes Corrêa e Luiz Ferreira de França pelos conselhos, paciência e contribuições para meu crescimento pessoal e profissional. Vocês são pessoas que possuem minha profunda admiração e respeito.

## RESUMO

O Brasil é o segundo maior produtor de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), com uma média de produção de 24,6 milhões. Este tubérculo é uma importante fonte de carboidratos, sendo utilizado principalmente na produção de farinha para alimentação humana. Em vista disto, este trabalho investigou a capacidade de enriquecimento da farinha de mandioca com carotenoides da torta do mesocarpo de dendê, transformando-a em alimento funcional pela utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico como fluido de transferência no processo extração/impregnação. A impregnação de carotenoides da torta do mesocarpo do dendê na farinha de mandioca foi realizada utilizando uma planta de extração supercrítica instalada no Laboratório de Operações de Separação, localizada na Universidade Federal do Pará. O teor de lipídeos encontrado na torta do mesocarpo do dendê ainda é considerável, cerca de 12,83%, e este contém uma concentração de carotenoides de 5070,54 µg/g. O tempo de impregnação foi a variável que apresentou maior diferença significativa entre experimentos aplicados, onde a um tempo de 20 minutos a farinha de mandioca apresentou melhores resultados. A massa de óleo impregnado e atividade de água do produto final foram satisfatórios, pois a farinha apresentou um aspecto físico agradável, assim como seus níveis de atividade de água permaneceram dentro da faixa ideal para a estabilidade de farinhas, com valores de atividade de água inferior a 0,6. Dessa forma, a farinha enriquecida apresentou elevada capacidade de impregnação de carotenoides utilizando fluido supercrítico, corroborando ao fato do β-caroteno apresentar-se como um excelente corante natural.

**Palavras-chave:** Fluido supercrítico, impregnação supercrítica, β-caroteno, farinha de mandioca, alimento funcional.

## ABSTRACT

Brazil is the second largest producer of manioc (*Manihot esculenta* Crantz), with an average production of 24.6 million. This tuber is an important source of carbohydrates, being used mainly in the production of flour for human consumption. In view of this, this work investigated the enrichment capacity of manioc flour with carotenoids of palm mesocarp pie, transforming it into functional food by the use of supercritical CO<sub>2</sub> as transfer fluid in the extraction/impregnation process. The impregnation of carotenoids from palm mesocarp cake in cassava flour was carried out using a supercritical extraction plant installed in the Laboratory of Separation Operations, located at the Federal University of Pará. The lipid content found in the palm mesocarp pie is still Considerable, about 12.83%, and this contains a carotenoid concentration of 5070.54 µg/g. The time of impregnation was the variable that showed the greatest significant difference between applied experiments, where at a time of 20 minutes the cassava flour presented more satisfactory results as the concentration of impregnated β-carotene. The impregnated oil mass and water activity of the final product were satisfactory, as the flour presented a pleasant physical appearance, as well as its water activity levels remained within the ideal range for the flour stability, with lower water activity values to 0.6. In this way, the enriched flour presented high capacity of impregnation of carotenoids using supercritical fluid, corroborating the fact that β-carotene presents as an excellent natural dye.

**Key words:** Supercritical fluid, supercritical impregnation, β-carotene, cassava flour, functional food.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema radicular de uma raiz de mandioca com a representação das estruturas existentes.....	3
<b>Figura 2.</b> Estrutura das frações de amido.....	7
<b>Figura 3.</b> Planta do dendzeiro, inflorescência e frutos.....	8
<b>Figura 4.</b> Participação dos principais municípios com as maiores produções da palma no Pará em 2013.....	9
<b>Figura 5.</b> Avanço da área da cultura da palma plantada (em hectare) no Pará até o ano de 2013.....	10
<b>Figura 6.</b> (a) Dendzeiro ( <i>Elaeis guineensis</i> ) e (b) torta do mesocarpo do dendê após o processo de prensagem.....	12
<b>Figura 7.</b> Fluxograma geral do processo de obtenção da torta do mesocarpo do dendê.....	13
<b>Figura 8.</b> Estrutura dos principais carotenoides: (a) Luteína (b) Zeaxantina (c) Astaxantina (d) $\beta$ -caroteno (e) $\alpha$ -caroteno (f) Licopeno.....	16
<b>Figura 9.</b> Diagrama de fases do dióxido de carbono.....	20
<b>Figura 10.</b> Planta de extração/impregnação supercrítica (LAOS/UFPA) .....	40
<b>Figura 11.</b> Esquema de impregnação supercrítica – (a) Cilindro de CO <sub>2</sub> ; (b) Compressor; (c) Célula de extração supercrítica; (d) torta do mesocarpo do dendê; (e) Banho termostático; (f) Célula de impregnação; (g) farinha de mandioca; (h) sistema de aquecimento; (i) Tubo coletor (V) Válvula de controle; (M) Manômetro.....	42
<b>Figura 12.</b> Amostras de farinha de mandioca <i>in natura</i> (a) e após os processos de impregnação supercrítica.....	48
<b>Figura 13.</b> Microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 antes do processo de impregnação supercrítica.....	50
<b>Figura 14.</b> Microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 após o processo de impregnação supercrítica.....	50
<b>Figura 15.</b> Extração exaustiva da torta do mesocarpo do dendê.....	52
<b>Figura 16.</b> Massa de óleo impregnado na farinha de mandioca após a impregnação supercrítica.....	53
<b>Figura 17.</b> Atividade de água da farinha de mandioca após a impregnação supercrítica.....	54

**Figura 18.** Concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado na farinha de mandioca após a impregnação supercrítica..... 55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Produção mundial da raiz de mandioca em milhões de toneladas.....	4
<b>Tabela 2.</b> Principais produtores de mandioca do Brasil – Área, produção e produtividade na safra 2012/2013.....	5
<b>Tabela 3.</b> Área plantada (ha) e projeção de expansão da palma para 2020 (há) para os principais polos produtores do estado do Pará.....	11
<b>Tabela 4.</b> Composição e estrutura química dos carotenoides presentes no óleo de palma bruto e óleo residual da torta do mesocarpo do dendê.....	14
<b>Tabela 5.</b> Composição centesimal da torta do mesocarpo do dendê.....	14
<b>Tabela 6.</b> Características de uma substância pura na fase líquida, gasosa e supercrítica.	19
<b>Tabela 7.</b> Identificação da classe da farinha de mandioca.....	36
<b>Tabela 8.</b> Delineamento experimental do processo de impregnação supercrítica.....	43
<b>Tabela 9.</b> Características da farinha de mandioca de acordo com os PIQ's, parâmetros de estabilidade e impregnação supercrítica.....	44
<b>Tabela 10.</b> Análise de cor da farinha de mandioca comum e após os processos de impregnação supercrítica.....	47
<b>Tabela 11.</b> Características físicas da farinha de mandioca e do leite de impregnação.....	49
<b>Tabela 12.</b> Características físico-químicas da torta do mesocarpo do dendê.....	51
<b>Tabela 13.</b> Balanço de massa global do sistema.....	57

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>III</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>VII</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I – REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
1.1 MANDIOCA.....	3
<b>1.1.1 Amido.....</b>	<b>7</b>
1.2 DENDÊ.....	8
<b>1.2.1 Torta do mesocarpo do dendê.....</b>	<b>11</b>
1.3 CAROTENOIDES.....	15
1.4 IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	17
1.5 DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO (CO <sub>2</sub> ) .....	18
1.6 ENRIQUECIMENTO DE PRODUTOS ALIMENTÍCIOS.....	21
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO II – IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOIDES DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ (<i>Elaeis guineensis</i>) NA FARINHA DE MANDIOCA (<i>Manihot esculenta</i> Crantz) .....</b>	<b>33</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
2.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	36
2.2 SELEÇÃO DA FARINHA DE MANDIOCA COM MELHOR CARACTERÍSTICA.....	36
<b>2.2.1 Análise granulométrica.....</b>	<b>36</b>

2.2.2 Umidade.....	36
2.2.3 Amido total.....	37
2.2.4 Atividade de água.....	37
2.2.5 Acidez total titulável.....	37
2.2.6 Teor de lipídeos.....	37
2.2.7 Fibra bruta.....	37
2.2.8 Resíduo mineral fixo.....	37
2.2.9 Curva padrão de $\beta$ -caroteno.....	37
2.2.10 Quantificação de $\beta$ -caroteno.....	38
2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA FARINHA DE MANDIOCA.....	38
2.3.1 Análise colorimétrica.....	38
2.3.2 Porosidade ( $\epsilon$ ) .....	38
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
2.3.4 Área superficial.....	39
2.4 PREPARAÇÃO DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ.....	39
2.5 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	40
2.5.1 Equipamentos de extração/impregnação.....	40
2.5.2 Extração exaustiva.....	41
2.5.3 Preparação do leito.....	41
2.5.4 Procedimento experimental de impregnação.....	41
2.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS.....	42
2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
3.1 CARACTERÍSTICAS DA FARINHA DE MANDIOCA.....	43
3.1.1 Análises Físico-químicas.....	43

<b>3.1.2 Análises Físicas.....</b>	<b>46</b>
3.1.2.1 <i>Colorimetria.....</i>	46
3.1.2.2 <i>Porosidade.....</i>	49
3.1.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	49
3.2 CARACTERÍSTICAS DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ.....	51
3.3 EXTRAÇÃO EXAUSTIVA DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ.....	52
3.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS IMPREGNADOS.....	53
<b>3.4.1 Massa de óleo impregnado.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4.2 Atividade de água do produto.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4.3 Concentração de <math>\beta</math>-caroteno impregnado.....</b>	<b>54</b>
3.5 BALANÇO DE MASSA GLOBAL DO SISTEMA.....	56
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é cultivada em aproximadamente 100 países, no entanto, o Brasil é o segundo maior produtor desta raiz, com cultivo superior a 24,5 milhões de toneladas, sendo inferior apenas à Nigéria que apresenta um total produzido em aproximadamente 42,5 milhões de toneladas (FAO, 2016). No Brasil há uma enorme variedade de sistemas agrícolas para esta cultura, os quais variam desde a cultura de quintal até a cultura tradicional realizada por pequenos agricultores (VIEIRA et al., 2011).

Além da cultura da mandioca, o Brasil tem grande potencial para a produção de diversos tipos de oleaginosas, tais como: mamona, girassol, babaçu, soja, pinhão manso, entre outros. Dentre essas oleaginosas a palma ou dendê apresenta grande capacidade de produção de óleo, consistindo numa alternativa superior em relação às outras oleaginosas (BECKER, 2010, VILLELA, 2009-2014). A Malásia e a Indonésia são os maiores produtores mundiais de óleo de palma, sendo responsáveis por 85% da produção mundial de óleo. Porém, esta produção acentuada gera uma enorme quantidade de resíduo ricos em carotenoides, compostos de alto valor agregado, que são descartados ou não reaproveitados adequadamente (BUTLER, 2014).

O uso de tecnologia com fluido supercrítico apresenta elevada relevância atualmente para as indústrias farmacêutica, cosmética e de alimentos (BRAGA et al., 2008; VARONA et al., 2011; BAKNY et al., 2015). Um fluido supercrítico é qualquer substância em uma dada temperatura e pressão quando encontra-se acima do seu ponto crítico, no qual não há mais distinção entre as fases líquida e gasosa. Ele sofre efusão por meio de sólidos como um gás/fluido (escoamento através de pequenas aberturas devido a agitação molecular do gás/fluido), além de poder dissolver materiais como um líquido (BAKNY et al., 2015).

A impregnação supercrítica geralmente é aplicada na deposição de um extrato/composto de interesse em uma matriz sólida, onde o fluido supercrítico é utilizado na dissolução do componente e quando a solução é colocada em contato com a matriz sólida, o extrato/composto é depositado ou dissolve-se no interior da matriz (BRAGA et al., 2008; GIROTRA et al., 2013). Este tipo de comportamento caracteriza este processo de impregnação supercrítica com CO<sub>2</sub> como uma tecnologia promissora, aplicável para uma vasta gama de substâncias e matrizes (VARONA et al., 2011; BAKNY et al., 2015).

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Efetuar o enriquecimento da farinha de mandioca com carotenoides obtidos da torta do mesocarpo do dendê, pela utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico como fluido de transferência no processo extração/impregnação supercrítica.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar física e físico-quimicamente a farinha de mandioca visando avaliar a capacidade de impregnar carotenoides;
- Avaliar o efeito do tempo e altura do leito de farinha de mandioca nos experimentos de impregnação;
- Caracterizar o óleo presente na torta do mesocarpo do dendê, visando quantificar a disponibilidade de carotenoides no sistema de extração/impregnação;
- Determinar a atividade de água, a variação de cor ( $\Delta E$ ) e a concentração de  $\beta$ -caroteno nos produtos obtidos, após o processo de impregnação em meio supercrítico.

## **CAPITULO I – REVISÃO DA LITERATURA**

# 1 REVISÃO DA LITERATURA

## 1.1 MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (Figura 1) é uma dicotiledônea, pertencente à família Euphorbiaceae, originária da América do Sul, mais especificamente de regiões amazônicas (LEOTARD et al., 2009). A cultura da mandioca tem aumentado nas últimas décadas, tornando-se a terceira fonte mais importante do mundo de energia em dietas. Apesar de pouco conhecida no mundo, 500 milhões de pessoas dependem da mandioca para alimentação (CIAT, 2014).



**Figura 1.** Sistema radicular de uma raiz de mandioca com a representação das estruturas existentes

**Fonte:** COIMBRA, 2013.

Na parte externa da mandioca existe uma película suberosa protetora (a), também chamada de felema, podendo ser de diferentes colorações, como castanha, branca ou acinzentada, assim como sob diferentes texturas, variando entre lisa e muito rugosa. Depois surge o córtex ou camada cortical (b) e o floema. Nesta camada há a presença de células ricas em amido, com boa consistência, podendo ser branca, creme, amarela, rosa ou roxa. Por fim, se tem a região de acumulação de amido, armazenado em células parenquimatosas, no cilindro central ou zona carnosa (c). Nesta parte central existe o câmbio vascular e o xilema, composto por feixes de fibras (BERNARDES et al., 2009).

Visto a sua importância alimentícia da mandioca no Brasil, a produção brasileira é a segunda maior no mundo, onde a produção, segundo dados fornecidos pela Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento (SEAB), alcançou 23,2 toneladas anuais no ano de 2013, colocando esta cultura entre as principais do país (SEAB, 2013).

**Tabela 1.** Produção mundial da raiz de mandioca em milhões de toneladas

<b>Países</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>Participação (%) 2013</b>
<b>ÁFRICA</b>	123,1	134,4	147,7	149,4	158,0	57,1
Nigéria	36,8	42,5	52,4	54,0	54,0	19,5
Congo	15,1	15,0	15,0	12,0	12,5	4,5
Gana	12,2	13,5	14,2	14,5	14,5	5,3
Outros	59,0	63,4	65,8	68,9	77,0	27,8
<b>ÁSIA</b>	81,3	75,0	80,5	89,0	89,9	32,5
Tailândia	30,1	22,0	21,9	29,8	30,2	10,9
Indonésia	22,1	24,0	24,0	24,2	23,9	8,6
Outros	39,1	29,0	34,6	35,0	35,8	13,0
<b>AMÉRICA DO SUL</b>	31,4	31,9	32,1	29,2	28,8	10,4
Brasil	24,4	25,0	25,4	24,3	23,2	7,7
Outros	7,0	6,9	6,7	4,9	7,6	2,7
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	237,4	243,1	261,8	269,1	276,7	100

**Fonte:** FAO, SEAB/DERAL, 2013.

O Brasil já foi o maior produtor de mandioca do mundo, no entanto, a produção nigeriana e indonesiana alcançaram patamares superiores devido apresentarem melhores condições edafoclimáticas para esta cultura. A produção brasileira de mandioca havia se estabilizado na faixa dos 25 milhões de toneladas, porém na safra de 2012/13 houve uma redução mais acentuada devido a fortes secas no Nordeste, comprometendo diretamente parte da produção nacional (SEAB, 2016).

O cultivo da mandioca está presente em todos os estados do Brasil, pois é uma cultura de fácil adaptação; porém a adaptação da mandioca acontece mais eficazmente em regiões de clima mais quente. A maior concentração ocorre nos estados do Norte e Nordeste (Tabela 2),

sendo o principal produto da cesta básica para um enorme contingente populacional (SEAB, 2016).

**Tabela 2.** Principais produtores de mandioca do Brasil – Área, produção e produtividade na safra 2012/2013

<b>Regiões/Estados</b>	<b>Área (1000ha)</b>	<b>Produção (1000t)</b>	<b>Produtividade (Kg/há)</b>	<b>Participação nacional (%)</b>
<b>NORDESTE</b>	580	6012	10366	25,9
Bahia	178	2088	11730	9,0
Maranhão	188	1632	8681	7,0
Ceará	62	592	9548	2,5
Outros	152	1700	11184	7,4
<b>NORTE</b>	520	7836	15069	33,7
Pará	331	4780	14441	20,5
Amazonas	83	965	11627	4,2
Outros	106	2091	19726	9,0
<b>SUDESTE</b>	141	2268	16085	9,8
São Paulo	58	1054	18172	4,5
Minas Gerais	60	859	14317	3,7
Outros	23	355	15435	1,6
<b>CENTRO-OESTE</b>	74	1352	18270	5,8
Mato grosso do Sul	40	840	21000	3,6
Mato grosso	23	341	14826	1,5
Outros	11	181	16455	0,7
<b>SUL</b>	274	5778	21088	24,8
Paraná	177	4075	23023	17,5
Rio grande do Sul	70	1200	17143	5,1

Santa Catarina	27	512	18963	2,2
Brasil	1540	23246	14629	100,0

**Fonte:** IBGE, SEAB/DERAL, 2013.

No estado do Pará, a mandioca é a principal fonte de carboidrato para uma significativa parcela da população de menor poder econômico. Além do papel social que desempenha, ela passou a ter importância econômica para os municípios produtores e para o estado, através da comercialização da farinha de mandioca, que é um dos produtos obtidos a partir das raízes de mandioca. O consumo *per capita* de farinha de mandioca na região metropolitana de Belém é de 34 kg/ano, sendo o mais alto do Brasil e 2,35 vezes maior que o consumo da região metropolitana de Salvador, que é o segundo maior polo consumidor deste produto no país (EMBRAPA, 2014).

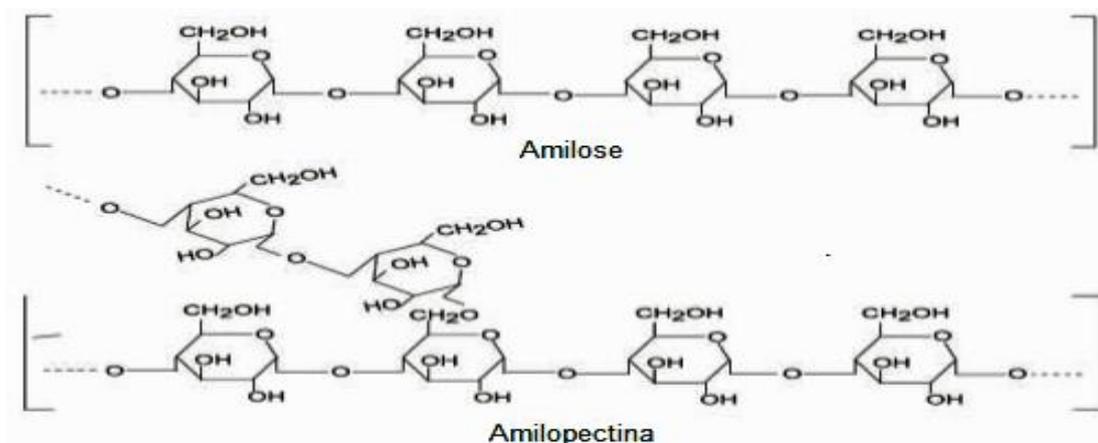
Embora a farinha se constitua como a forma mais ampla de aproveitamento industrial da mandioca, ela não é um produto muito valorizado, sobretudo pela falta de uniformidade. A vida útil da farinha de mandioca (FM) é influenciada pela temperatura e umidade relativa do ambiente de armazenamento, assim como pela atividade de água do produto. A atividade de água é um parâmetro de grande importância no estudo da mandioca, pelo fato de ser responsável pelo desencadeamento de reações químicas como também o crescimento microbiano, variáveis que afetam diretamente sua estabilidade (ADEBOWALE, et al., 2007).

Vários produtos industriais são oriundos da raiz de mandioca, tais como: fécula, farinha, polvilho, dentre outros (ANDRÉ; SANTOS, 2012). Segundo Vilpoux (2008), a fécula de mandioca é o derivado industrial que apresenta maior potencial de comercialização no Brasil, representando em média 30% do amido produzido em território nacional, além de ser a segunda matéria-prima mundial para amido, após o amido de milho.

Embora a produção vegetal esteja acompanhando o crescimento populacional, aproximadamente metade da população mundial vem sofrendo com deficiências nutricionais. Em parte, essa deficiência ocorre devido ao fato das pesquisas agrícolas buscarem priorizar o aumento de produção e não a qualidade nutricional dos produtos (MILLER; WELCH, 2013).

### 1.1.1 Amido

O amido é um composto de elevada abundância na raiz da mandioca e apresenta-se como um polímero natural e semicristalino, caracterizando-se como a principal substância de reserva energética para a maioria dos vegetais, estando presente em raízes, tubérculos, frutos e sementes. Seus grânulos são compostos por frações lineares e ramificadas (Figura 2), que são denominados por amilose e amilopectina, respectivamente (ZEEMAN S, C. et al., 2010).



**Figura 2.** Estrutura das frações de amido

**Fonte:** BASTOS, 2010.

Em sua forma nativa, o amido isolado possui propriedades limitadas. Em vista disto, algumas modificações por agentes químicos ou físicos podem ser realizadas, buscando a melhora de sua funcionalidade para aplicação nos mais diversos alimentos (XIAO H, X. et al., 2012). Basicamente, o mesmo é acumulado nas plantas devido aos resíduos de 18 glicoses formadas durante a fotossíntese, e essas glicoses unidas pela ação de enzimas, na presença de ATP, caracterizam-se pela formação cadeias longas que configuram a molécula de amido (BASTOS, 2010).

Visualmente o amido apresenta uma coloração branca, insípido e insolúvel em água fria, porém, em temperaturas superiores de 70°C este composto transforma-se em uma substância leitosa, gelatinosa, chamada de goma de amido. Na indústria, comumente é realizada a hidrólise desse amido para a conversão em uma molécula de açúcar simples (glicose) através de processos químicos, térmicos e enzimáticos, visando evitar perdas de qualidade durante o seu processamento. A produção mundial de amido de mandioca em 2010 chegou a alcançar um valor de 8 milhões de toneladas, tornando este produto cada vez mais importante no cenário mundial devido aos diversos benefícios que apresenta (BERNARDES et al., 2009).

O amido de mandioca é a substância nobre desta cultura e também matéria-prima para diversos amidos modificados devido a sua disponibilidade e características físico-químicas presentes. Estes amidos modificados, que resultam de alterações das propriedades do amido natural devido a tratamentos industriais, são utilizados para uma vasta gama de produtos, principalmente na indústria alimentícia, química e de produtos de bem-estar e saúde, que fazem destes amidos modificados constituintes indispensáveis para a obtenção de novos produtos com melhor qualidade sensorial e nutritiva (BERNARDES et al., 2009, DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

## 1.2 DENDÊ

O dendezeiro (Figura 3) é uma planta oleaginosa com até 15 m de altura, de ciclo perene, monocotiledônea e pertencente à família Arecaceae (RIBEIRO & JUNIOR, 2010; PÁDUA, 2012). Por ser uma cultura perene de ciclo longo e de cultivo manual, a mesma apresenta elevada contribuição para o desenvolvimento social através da geração de empregos (PÁDUA, 2012).



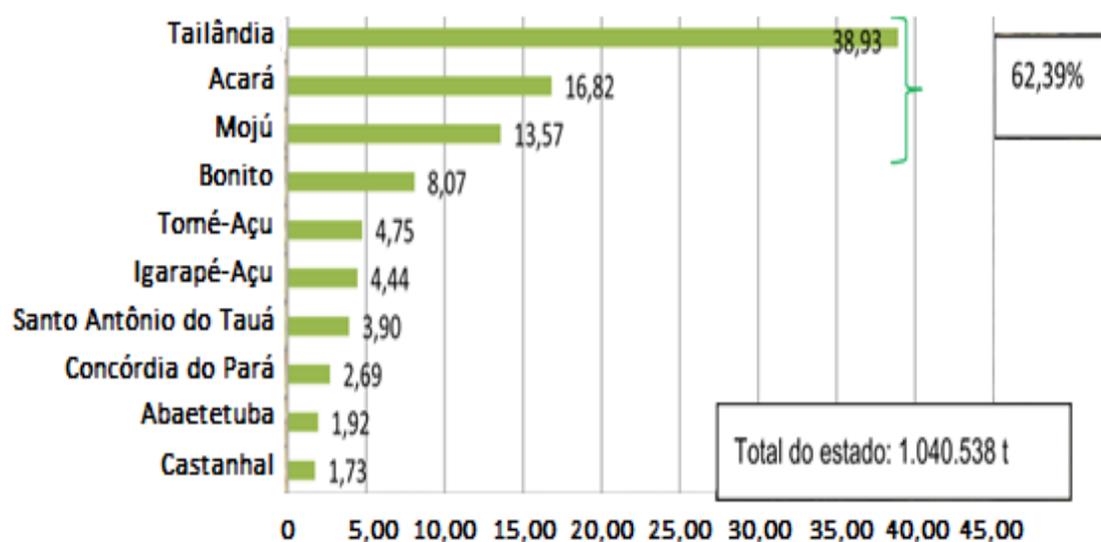
**Figura 3.** Planta do dendezeiro, inflorescência e frutos

**Fonte:** Adaptado de VIRBOGA (2013).

Esta planta apresenta sistema radicular fasciculado e devido a esta característica adapta-se bem em solos profundos, já que a maior parte das raízes se encontram entre 20 e 60 cm de profundidade, além de textura argilosa, boa drenagem e com pH entre 4,5 e 6. As características químicas do solo são menos limitantes que as físicas, pela fácil adaptabilidade da cultura (LODY, 2009; RAMALHO FILHO, 2010).

O dendê manteve-se, em 2013, com a maior produção entre as culturas permanentes no estado, com uma totalidade de 1.040.538 toneladas produzidas, correspondente a 51% do total nacional. Grandes perspectivas surgiram devido a elevada produção da cultura da palma no Pará, tanto que, entre 2005 e 2013, a produção de dendê teve um incremento de 39%, figurando o Pará como o grande produtor nacional, responsável por 83% da produção brasileira de palma (IBGE, 2013). São vários os fatores que favorecem esse quadro, destacando-se o fato de o Pará possuir cerca de 10,5% de seu território, ou seja, cerca de 13,1 milhões de hectares, propícios para o cultivo de dendê de acordo com o Zoneamento Agroecológico e de Risco Climático realizado pela EMBRAPA. Além disso, a infraestrutura disponível, a larga experiência dos produtores com a cultura da palma acumulada em mais de quatro décadas, conjugada à capacidade total de aproveitamento de todos os seus produtos e subprodutos e às perspectivas favoráveis de mercado, tornam essa cultura uma importante alternativa de investimento no estado (IBGE, 2013).

A produção de palma no Pará conta com condições edafoclimáticas favoráveis, legislação incentivadora e o apoio de entidades públicas e privadas com apoio técnico e financeiro. Destaca-se o município de Tailândia como o maior produtor no estado (38,93%), seguido por Acará (16,82%) e Moju (13,57%), que juntos somam 62,39% do total da produção dessa lavoura no Pará (Figura 4) (IBGE, 2013).

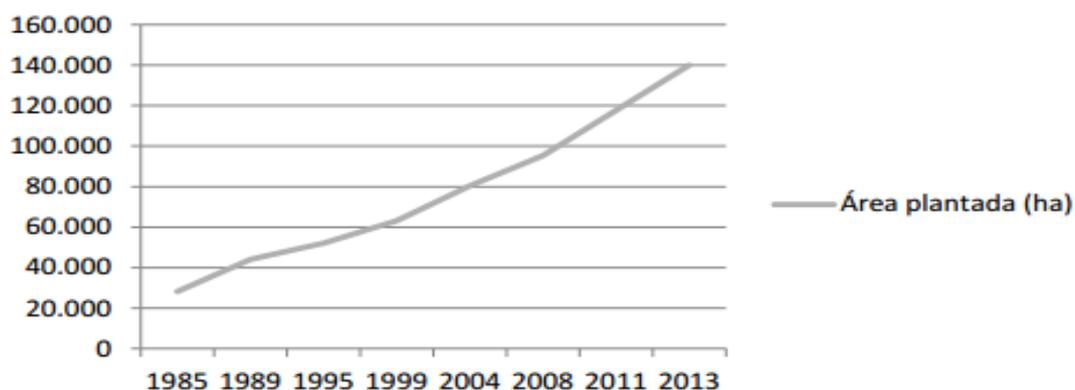


**Figura 4.** Participação dos principais municípios com as maiores produções da palma no Pará em 2013

**Fonte:** IBGE/SIDRA/PPM, 2013.

A produção paraense de dendê conta com um significativo número de pequenos agricultores familiares, que passaram a se inserir em uma cultura de mercado e, conseqüentemente, elevaram o seu nível de renda (IBGE, 2013).

Atualmente, o Pará possui cerca de 140 mil hectares de área plantada de palma, onde estão concentradas as principais empresas produtoras de óleo e 90% dos cultivos. A Figura 5 mostra a expansão da área plantada nos últimos anos (GLASS, 2013).



**Figura 5.** Avanço da área da cultura da palma plantada (em hectare) no Pará até o ano de 2013

**Fonte:** GLASS, 2013.

A Agropalma possui aproximadamente 40 mil hectares de área plantada, sendo até no momento a principal produtora de óleo no Pará, juntamente com outras grandes empresas e produtores independentes de médio e grande porte que são responsáveis pela elevada produção desta cultura (EMBRAPA, 2011). De acordo com Villela (2014), o setor produtivo nacional da palma estima uma área plantada de 1 milhão de hectares no nordeste do Pará nos próximos 15 anos.

A Biopalma, grande polo produtor comprada pela Vale, também planeja produzir uma grande quantidade de óleo de palma, onde, em 2019, pretende atingir a meta de produção anual de 500 mil toneladas de óleo (VILLELA, 2014). Além disso, investimentos em pesquisa também são realizados paralelamente a estes processos de produção, para aliar a elevada produção de óleo com a boa qualidade do produto obtido, juntamente com um melhor aproveitamento dos resíduos, corroborando a um desenvolvimento mais sustentável. A Tabela 3 ilustra a projeção de expansão em hectares, das atuais produtoras de óleo, para os próximos anos.

**Tabela 3.** Área plantada (ha) e projeção de expansão da palma para 2020, para os principais polos produtores do estado do Pará

<b>Empresa</b>	<b>Área plantada (ha)</b>	<b>Projetos de expansão para 2020 (ha)</b>
Agropalma	45.000	50.000
Biopalma	42.000	80.000
Yossan	16.000	20.000
Denpasa	6.000	10.000
Marborges	5.000	10.000
Dentauá	4.000	6.000
Petrobrás/Galp	4.000	75.000
ADM	3.000	50.000
Palmasa	3.000	8.000
Outros	12.000	20.000
<b>Total</b>	<b>140.000</b>	<b>329.000</b>

**Fonte:** GLASS, 2013.

### **1.2.1 Torta do mesocarpo do dendê**

O dendê é uma monocotiledônea, classificado na ordem das Palmales, família Palmaceae, de origem africana e cultivado em vários países de clima tropical, sendo a oleaginosa de maior produtividade conhecida no mundo. O dendezeiro está entre as oleaginosas tropicais de maior rendimento em óleo existente, com uma produção entre 3500 e 6000 kg/ha, apresentando elevado potencial de geração de óleo, da ordem de 1800 kg/hectare, superior a soja, que apresenta entre 500 e 600 kg por hectare (EMBRAPA, 2014).

No Brasil, a torta do mesocarpo do dendê é produzida em elevadas quantidades, com uma produção anual de 123.000 toneladas, principalmente nas regiões do Norte e Nordeste do país, onde, atualmente, é comumente utilizada como combustível para produção de energia térmica (EISENTRAUT, 2010).

O Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (BRASIL – ANFAR, 2005) define a torta de dendê como o produto resultante da polpa seca do dendê, após moagem e extração do seu óleo (Figura 6). De acordo com Bringel (2009), o fruto do dendê produz dois tipos de óleo:

o óleo de palmiste encontrado na semente do dendê e o óleo de palma encontrado no mesocarpo do fruto. Esse último tem como coproduto a torta de dendê, que se destaca como grande fonte de carotenoides. No entanto, existe grande variação na composição química da torta de dendê produzida no Brasil e no mundo, em decorrência de variações nos processos de extração empregados.



**Figura 6.** (a) Dendêzeiro (*Elaeis guineensis*) e (b) Torta do mesocarpo do dendê após o processo de prensagem

**Fonte:** Adaptado de SOUZA, 2013.

A torta do mesocarpo do dendê consiste em uma mistura do mesocarpo e casca vazia das sementes moídas. O óleo de palma bruto apresenta cor laranja devido à presença de carotenoides, com uma concentração aproximadamente entre 500 e 700  $\mu\text{g/g}$  de carotenoides (80%  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno) fornecendo ao redor de 80.000 U.I. (unidade internacional) de vitamina A/100 g de óleo. No entanto, a indústria de alimentos visa eliminar parte destes compostos para produção de um óleo de palma mais claro e refinado o que é mais agradável visualmente e sensorialmente diante dos consumidores (BRAZILIO et al., 2012). O processo de refinamento e obtenção do óleo de palma, assim como da torta do mesocarpo do dendê, podem ser visualizados na Figura 7 (BRINGEL, 2009).

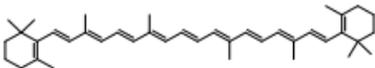
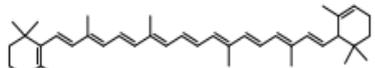
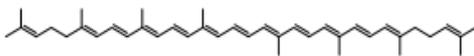
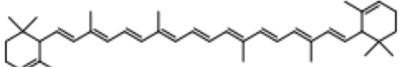
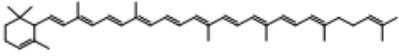


**Figura 7.** Fluxograma geral do processo de obtenção da torta do mesocarpo do dendê

**Fonte:** Adaptado de CARVALHO, 2009.

Segundo Choo et al. (1996), o óleo residual obtido a partir da torta do mesocarpo do dendê contém quantidades significativas de carotenoides (4.000 - 6.000  $\mu\text{g/g}$ ), vitamina E (2.400 - 3.500  $\mu\text{g/g}$ ) e esteróis (4.500 - 8.500  $\mu\text{g/g}$ ). A Tabela 4 apresenta a quantidade em termos percentuais e a estrutura química dos principais tipos de carotenoides presentes no óleo de palma bruto e no óleo da torta do mesocarpo do dendê, onde a fração de  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno constituem aproximadamente 50% dos carotenoides totais presentes, com pequenas quantidades de fitoeno, licopeno,  $\xi$ - caroteno e  $\delta$ -caroteno.

**Tabela 4.** Composição e estrutura química dos carotenoides presentes no óleo de palma bruto e óleo residual da torta do mesocarpo do dendê

Composto	Estrutura química	Óleo de palma bruto (%)	Óleo da torta do mesocarpo do dendê (%)
$\beta$ -caroteno		56,02	30,95
$\alpha$ -caroteno		35,06	19,45
Licopeno		1,30	14,13
Fitoeno		1,27	11,87
$\xi$ -caroteno		0,69	7,56
$\delta$ -caroteno		0,83	6,94

**Fonte:** CHOO et al., 1996; BARBOSA-FILHO, 2008.

Além do óleo residual, a torta do mesocarpo do dendê apresenta outros componentes, tais como polissacarídeos (celulose e hemicelulose), lignina, proteínas e cinzas, que tornam esta matriz vegetal um composto de elevada complexidade (CHOO et al., 1996; BARBOSA-FILHO, 2008). A Tabela 5 mostra a composição físico-química da torta do mesocarpo do dendê.

**Tabela 5.** Composição físico-química da torta do mesocarpo do dendê

Composição	% (base seca)
Proteínas	6,3 $\pm$ 0,1
Cinzas	3,1 $\pm$ 0,1
Lignina solúvel	1,1 $\pm$ 0,1
Lignina insolúvel	30,8 $\pm$ 2,1

---

**Fonte:** CARDENAS-TORO et al., 2014.

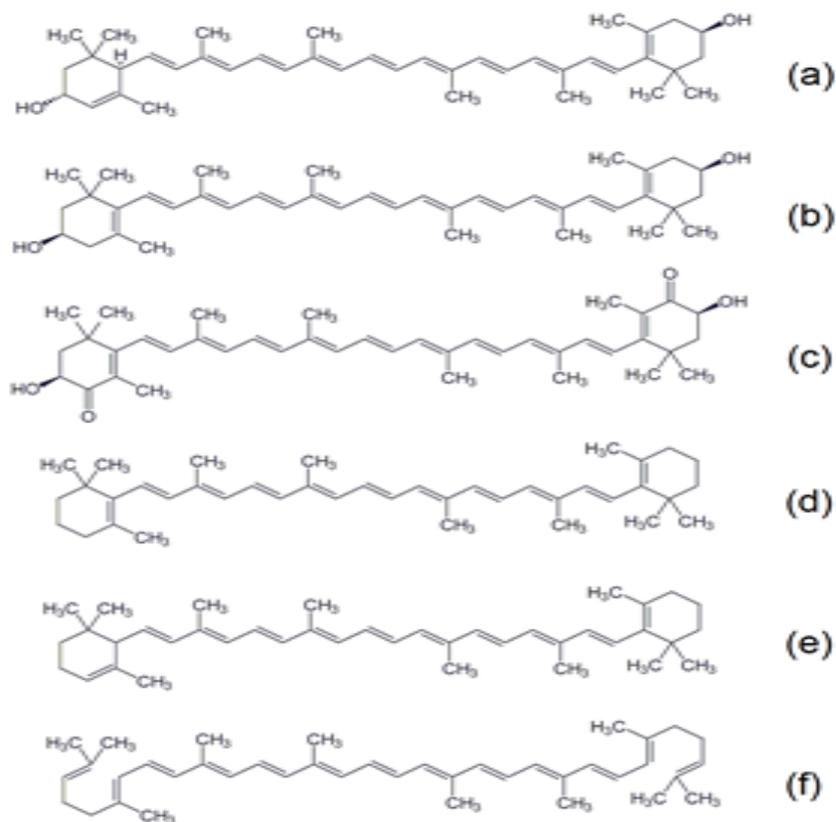
A celulose e hemicelulose (carboidratos) constituem 49% da TMD e podem ser convertidos em monossacarídeos e oligossacarídeos por meio de técnicas de hidrólises convencionais (ácida ou enzimática) e através de tecnologias que empregam altas pressões (subcrítica e supercrítica).

### 1.3 CAROTENOIDES

Os carotenoides têm despertado atenção devido às suas várias funções na saúde humana e na indústria. Alguns carotenoides, principalmente o  $\beta$ -caroteno, são precursores da vitamina A, a qual desempenha funções em diversas atividades metabólicas e fisiológicas (NISHINO et al., 2009; CHAPMAN, 2012; RIVERA, CANELA-GARAYOA, 2012). Além disso, evidências epidemiológicas e resultados experimentais sugerem que, devido às suas propriedades antioxidantes, os carotenoides podem prevenir doenças que são possivelmente desenvolvidas devido ao dano causado por radicais livres (VACHALI; BHOSALE; BERNSTEIN, 2012).

Mais de 750 carotenoides já foram isolados de fontes naturais e alguns podem ser produzidos por síntese química. Entretanto, atualmente, os métodos de síntese química para a obtenção de carotenoides usados como aditivos em alimentos têm sido estritamente regulados. Além disso, alguns dos subprodutos resultantes desses processos químicos podem apresentar efeitos indesejados quando consumidos. Dessa forma, crescentes esforços vêm sendo empreendidos no sentido de buscar fontes naturais de carotenoides, incluindo os processos biotecnológicos (LUNA-FLORES et al., 2010; PAPAIOANNOU; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, 2010; MAROVA et al., 2012; CHRISTAKI et al., 2013).

Os principais representantes dos carotenoides são os carotenos, que são os carotenoides hidrocarbonetos precursores da vitamina A e o licopeno (GAZZONI, 2014). Usualmente os carotenoides são separados em duas classes: carotenos que representam moléculas livres de oxigênio e as xantofilas que são hidroxicarotenoides e conseqüentemente menos hidrofóbicos que os carotenos. As principais xantofilas são luteína, zeaxantina e astaxantina e os principais carotenos são o  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno e o licopeno. Na Figura 8 é apresentada a estrutura dos carotenoides mais comumente encontrados na natureza (GONNET et al., 2010).



**Figura 8.** Estrutura dos principais carotenoides: (a) Luteína (b) Zeaxantina (c) Astaxantina (d)  $\beta$ -caroteno (e)  $\alpha$ -caroteno (f) Licopeno

**Fonte:** Adaptado de RODRIGUEZ-AMAYA, 2001.

O licopeno e o  $\beta$ -caroteno são exemplos de carotenoides que exibem simetria molecular interna, onde uma metade da molécula é idêntica a outra metade. Esta propriedade faz com que a clivagem central do  $\beta$ -caroteno apresente potencial para produzir duas moléculas idênticas de retinol, atribuindo ao  $\beta$ -caroteno 100% de atividade e o mais alto potencial pró-vitâmico A, em comparação com qualquer outro carotenoide. Desse modo, o  $\beta$ -caroteno é o metabólito vegetal mais importante como fonte de vitamina A, equivalendo a duas moléculas de retinol (GONNET et al. 2010).

Na indústria, os carotenoides são tradicionalmente utilizados como corantes em alimentos e bebidas, tendo como objetivo realçar a coloração de alimentos, tornando-os mais atrativos aos consumidores (VÍLCHEZ et al., 2011; CHRISTAKI et al., 2013). Os carotenoides também são usados como suplementos de vitaminas e como compostos nutracêuticos, devido às funções desempenhadas na saúde humana (CAMPO; GARCÍA-GONZÁLEZ; GUERRERO, 2007).

Segundo a Portaria nº 269, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de carotenoides é 600 RE, sabendo-se que, 1 µg de β-caroteno equivale a 0,167 µg de RE e 1 micrograma de outros carotenoides precursores da provitamina A equivalem a 0,084 µg de RE. Dimitrov (2015) afirma que apenas o consumo superior a 30 mg/dia pode causar efeitos adversos ao organismo. Devido a isto, há uma grande preocupação de profissionais da área da saúde e nutrição referente às carências nutricionais da população brasileira, particularmente em relação à inadequação na dieta de alguns micronutrientes importantes para o crescimento e desenvolvimento humano. Dentre eles os carotenoides se destacam, pois, a carência destes são uma das principais deficiências nutricionais que acerbam a população brasileira (BRASIL, 2008).

#### 1.4 IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA

Durante os últimos anos, um grupo de tecnologias emergentes têm crescido consideravelmente em popularidade devido ao grande interesse na formação de estruturas que impeçam a deterioração de compostos bioativos. Entre estas tecnologias pode-se citar a impregnação supercrítica como um processo tecnológico de notável crescimento (BETORET et al., 2011; SUÁREZ-JACOBO et al., 2011).

A impregnação supercrítica consiste na deposição de um determinado composto de interesse em matrizes sólidas, utilizando um fluido supercrítico como um veículo de incorporação em um determinado componente. É uma técnica em ascensão muito utilizada nos últimos anos para a implantação de determinados compostos em matrizes poliméricas, assim como na elaboração de produtos por parte da indústria alimentícia (RICHTER et al., 2012).

Este método implica em uma acelerada mudança na composição dos alimentos e caminhos difusivos mais curtos, modificando as condições que controlam a transferência de massa. O processo de impregnação pode ser útil na introdução de substâncias dissolvidas ou dispersas diretamente na estrutura porosa dos alimentos. A melhoria da qualidade de alimentos com estrutura porosa por impregnação é principalmente devido ao emprego de um tratamento ameno, a uma temperatura relativamente baixa de processamento que diminui os danos pelo calor nos tecidos do produto, preservando a cor, o aroma natural e demais nutrientes termolábeis (MORAGA et al., 2009).

Para alcançar um processo de impregnação mais eficiente, características da matéria-prima devem ser investigadas visando melhores resultados, como: a morfologia celular, forças intercelulares e diâmetros dos poros, que são estudadas a fim de prever o volume máximo de soluto/solução que pode ser impregnado na matriz sólida (SCHULZE et al., 2012)

A concentração e a penetração do soluto na matriz porosa também dependem da taxa de despressurização do sistema, do tempo de impregnação e da densidade do solvente através da variação da pressão e da temperatura. Comumente, dependendo das condições utilizadas, não há alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do produto (BRAGA et al., 2008).

No processo de impregnação supercrítica, o fluido age como transportador do soluto para o interior da matriz alimentícia, onde a mesma pode ocorrer estática ou dinamicamente. No primeiro caso, o soluto e a matriz porosa estão contidos na mesma célula de pressão e o fluido é adicionado a este sistema sem realimentação. No segundo caso (dinâmico), o fluido é adicionado continuamente na célula extratora, impedindo a saturação do solvente (KIKIC, 2009).

Diversos trabalhos sugerem o uso de um cossolvente para aumentar a solubilidade dos compostos no fluido supercrítico e facilitar a incorporação, sendo água e etanol os mais utilizados (BUSH et al., 2007; NATU et al., 2008; COSTA et al., 2010a; COSTA et al., 2010b). Seu uso pode resultar em modificações na interação do soluto com a matriz porosa ou mesmo com o fluido pressurizado, alterando a taxa de impregnação. Os cossolventes podem contribuir significativamente para o aumento da eficiência do processo, elevando a polaridade do fluido supercrítico e, assim, a solubilidade dos compostos mais polares, podendo haver também a melhora na impregnação de compostos hidrofóbicos contidos na matriz alimentícia (MASMOUDI et al., 2011).

## 1.5 DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO (CO<sub>2</sub>)

Nos últimos anos os fluidos supercríticos têm sido utilizados em processos industriais como substitutos de solventes orgânicos. Quando água, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e/ou etanol são utilizados como solventes supercríticos, o impacto ambiental é consideravelmente menor quando comparado a processos de extração que utilizam solventes orgânicos no processo (OLIVEIRA, SILVESTRE E SILVA, 2011).

O uso de CO<sub>2</sub> como solvente possibilita uma fácil separação do extrato e elevado poder de penetração sob a matriz porosa, permitindo também o uso de temperaturas amenas no processo. Além disso, a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico possibilita a obtenção de produtos de alta pureza e elevado valor agregado (OLIVEIRA, SILVESTRE E SILVA, 2011).

O CO<sub>2</sub> é o solvente mais usado em extrações/impregnações supercríticas porque não é tóxico, não é inflamável, apresenta baixo custo, é facilmente separado após a extração/impregnação, assim como é dotado de uma grande capacidade de solvatação de moléculas apolares. O mesmo, quando está em seu estado supercrítico, apresenta características intermediárias de líquidos e gases, como alta densidade e baixa viscosidade e difusividade, e devido a estas condições, o CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta excelentes qualidades quando aplicado em processos de extração (FILIPPIS, 2011).

Em um procedimento típico de extração/impregnação, o fluido supercrítico penetra continuamente na matriz sólida, onde solubiliza os compostos de interesse, com tempo, temperatura, pressão e vazão controlados (SAHENA et al., 2009).

As características de uma substância pura são representadas abaixo (Tabela 6) demonstrando as variáveis do solvente de utilização em um processo de extração, onde a letra “P” designa a variável pressão, “T” a variável temperatura e o índice “c” as condições críticas.

**Tabela 6.** Características de uma substância pura na fase líquida, gasosa e supercrítica

Estado de agregação	Densidade - $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividade - D (cm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade - $\mu$ (g/cm.s)
Gás P = 1atm, T = 15-30°C	(0,6-2,0) x 10 <sup>-3</sup>	0,1-0,4	(0,6-2,0) x 10 <sup>-4</sup>
Líquido P = 1atm, T = 15-30°C	0,6-1,6	(0,2-2,0) x 10 <sup>-5</sup>	(0,2-3,0) x 10 <sup>-2</sup>
Fluido supercrítico			
P = P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0,2-0,5	0,7 x 10 <sup>-3</sup>	(1,0-3,0) x 10 <sup>-4</sup>
P = 4 P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0,4-0,9	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	(3-9) x 10 <sup>-4</sup>

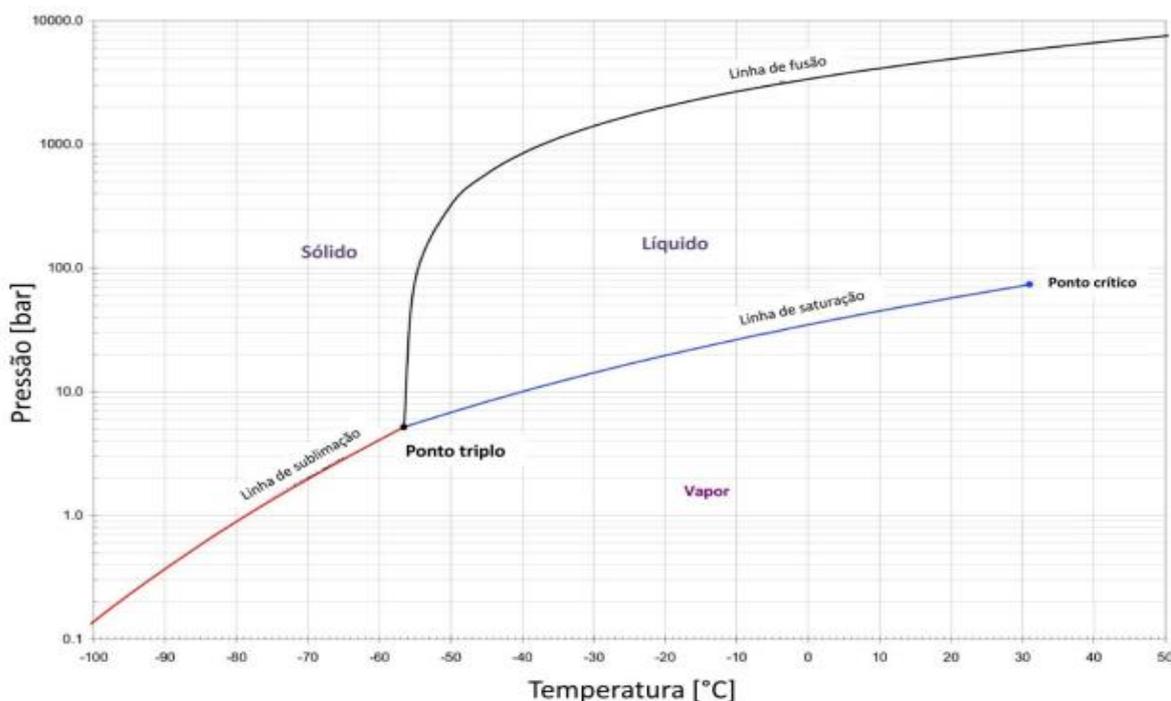
Fonte: COSTA, 2013.

Devido às características citadas anteriormente, o CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta elevada atividade biológica sobre a amostra, diferenciando-se dos processos de extração convencionais

no qual são utilizados solventes orgânicos que necessitam de uma etapa posterior para remoção do solvente, na qual pode-se alterar as características dos compostos extraídos (MESOMO, 2013).

Além disso, o CO<sub>2</sub> apresenta várias outras vantagens em relação a outros gases, como: não ser inflamável, não ser tóxico, não causar danos ao meio ambiente, ser uma substância inerte, apresentar baixos valores de temperatura e pressão críticas (o que favorece a preservação dos compostos a serem extraídos), possuir baixo custo, assim como ao fato de dissipar-se no ambiente apenas com a etapa de despressurização do sistema (DANH et al., 2009).

O dióxido de carbono tem sido utilizado em processos de extração de vários produtos de alto valor agregado e investigado como um importante substituto para o hexano, metanol e demais solventes orgânicos, os quais são altamente tóxicos e inflamáveis. O mesmo apresenta como temperatura crítica um valor de 31,06 °C e pressão crítica de 73,4 bar (Figura 9), valores que são considerados baixos quando comparados a outros solventes que podem ser utilizados nesse tipo de processo. Por este motivo, há o favorecimento de seu emprego como solvente de extração, uma vez que os compostos de interesse da matriz não serão expostos a altas temperaturas, variável que pode provocar alterações indesejadas na estrutura do composto de interesse. Além disso, o fato de apresentar um baixo valor de pressão crítica permite que os custos de operação e de investimento sejam reduzidos (COSTA, 2013).



**Figura 9.** Diagrama de fases do dióxido de carbono

**Fonte:** LÓPEZ, 2010.

O uso da extração com dióxido de carbono supercrítico como solvente tem um interesse crescente para a recuperação de compostos benéficos à saúde, sendo por isso, adequado para aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. A desvantagem do dióxido de carbono supercrítico é que os compostos polares muitas vezes são de difícil extração. Essa dificuldade pode ser facilmente resolvida usando pequenas frações de modificadores orgânicos ou cossolventes no processo (SALGIN, 2007; DANH et al., 2009; LAROZE et al., 2010).

## 1.6 ENRIQUECIMENTO DE PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

Tradicionalmente, novos produtos alimentícios, quando são desenvolvidos, levam em consideração diversos fatores, como: sabor, aparência, nutrição, conveniência, dentre outros. Entretanto, a incorporação de um novo conceito de alimento tem recebido destaque atualmente, os ditos “alimentos funcionais”, que se caracterizam por apresentar um ou mais compostos que auxiliam na manutenção da saúde, prevenindo distúrbios metabólicos e doenças degenerativas, melhorando as condições de saúde devido ao aumento da efetividade do sistema imunológico e prevenindo conjuntamente o aparecimento de alterações patológicas (MORZELLE et al., 2009).

A busca do consumidor por alimentos funcionais provocou o aumento da procura de frutas, hortaliças e seus subprodutos, que atuam como grande fonte de vitaminas, fibras e minerais, e ainda contendo a presença de compostos antioxidantes como o betacaroteno, licopeno, vitaminas E e C que evitam a formação de radicais livres e doenças cardiovasculares. A produção desses novos produtos se dá em todo o mundo, apresentando diversas vantagens, dentre elas a possibilidade da combinação de diversas fontes energéticas, com diferentes aromas, sabores e componentes nutricionais (SILVA et al., 2011).

Segundo Granato et al. (2010), para o desenvolvimento de novos produtos, são levados em consideração parâmetros que estejam relacionados com aceitação sensorial, propriedades funcionais, estabilidade química e conveniência. Os processos de engenharia, mais especificamente ciência e tecnologia de alimentos, caracterizam-se pela enorme gama de variáveis, quantitativas e qualitativas, modelagem matemática, otimização de processos e modelos computacionais que atuam no controle de qualidade eficiente de todos os processos, sendo imprescindíveis na área de desenvolvimento de novos produtos (RUSSO et al., 2012).

Os primeiros alimentos funcionais desenvolvidos surgiram com a incorporação de vitaminas C, E e B9, minerais (zinco, ferro e cálcio) e por fim com ácidos graxos, ômega 3, fitoesteróis e fibra solúvel. Recentemente, as indústrias alimentícias trabalham conjuntamente com pesquisas científicas com o objetivo em comum de elaborar condições benéficas múltiplas à saúde, incorporada em um único alimento (SIRÓ et al., 2008).

Estes alimentos tornaram-se um dos principais focos de pesquisa científica e inovação nos últimos anos. As grandes empresas de alimentos buscam investimento neste tipo de produto, pois há uma grande exigência da sociedade na busca de alimentos saudáveis, com benefícios adicionais que melhorem a saúde, bem-estar e qualidade de vida (BLEIEL, 2010). O desenvolvimento de novos produtos finais é cada vez mais desafiador, pois busca atender cada vez mais a expectativa e exigência do consumidor, além do ponto de vista ambiental, buscando aumentar o reaproveitamento de resíduos e promover a inserção destes produtos no mercado (BETORET et al., 2011).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, A.R; SANNI, L.; AWONORIN, S.; ISAAC D. and KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits, **International Journal of Food Science & Technology**. 42, 448-452, 2007.

AGHEL, N.; YAMINI, Y.; HADJIAKHOONDI, A.; POURMORTAZAVI, S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. **Talanta**, v. 62, p. 407-11, 2004.

ALMEIDA, P. P. **Extração de Óleo Essencial de Hortelã (*Mentha spicata* L.) com Misturas de Solventes a Alta Pressão**. 2006, 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

ANDRÉ, T.B.; SANTOS, A. C. **Uso de produtos da cultura da mandioca (*Manihot*) na produção animal**. Enciclopédia Biosfera, v.8, n.15, p.1622-1647, 2012.

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

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 427 p. 2008.

AVAIARA, N. A. and AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava, **Journal of Food Engineering**. 55, 107-113, 2002.

BAKNY, A. M.; Abbas, S.; Ali, B.; Majeed, H.; Abouelwafa, M. Y.; Mousa, A.; Liang, L. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, p. 1-40, 2015.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado**: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARBOSA, D. M.; NAOE, L. K.; ZUNIGA, A. D. G. **Avaliar o teor de lipídios em sementes de soja cultivadas no Estado de Tocantins**. In: 14º Jornada de Iniciação Científica da Unitins. Anais... UNITINS, PalmasTO, p.32-37. 2007.

BARBOSA-FILHO, J.M., ALENCAR, A.A., NUNES, X.P., TOMAZ, A.C.A., SENA-FILHO, J.G., ATHAYDE-FILHO, P.F., SILVA, M.S., SOUZA, M.F.V., DA-CUNHA, E.V.L. Sources of alpha-, beta-, gamma-, delta- and epsilon-carotenes: a twentieth century review. **Brazilian Journal Pharmacologic**. 18, 135–154. 2008.

BARCELOS, E.; NUNES, C. D. M.; CUNHA, R. N. V. **Melhoramento genético e produção de sementes comerciais de dendezeiro**. In: Viégas, I. de J. M.; MÜLLER, A. A. A cultura do dendezeiro na Amazônia Brasileira. p. 145-174, 2000.

BASTOS, D.C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. Dissertação-. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

BECKER, B. “Recuperação de áreas desflorestadas da Amazônia: será pertinente o cultivo da palma de óleo (Dendê)?”. *Confins*, n. 10, 2010. Disponível em <<http://confins.revues.org/6609>>. Acesso em 20/05/2016.

BERNARDES, M.; PEIXOTO, C.V.; CÂMARA, G.M.S. Mandioca. Departamento de Produção Vegetal. ESALQ. Piracicaba. 2009

BETORET, E.; BETORET N.; VIDAL, D.; FITO, P. Functional foods development: Trends and technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 498-508, 2011.

BLEIEL, J. Functional foods from the perspective of the consumer: How to make it a success? **International Dairy Journal**, v. 20, p.303–306, 2010.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2006.

BRAGA, M. E. M.; Pato, M. T. V.; Silva, H. S. R. C.; Ferreira, E. I.; Gil, M. H.; Duarte, C. M. M.; Sousa, H. C. Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives. **J. of Supercritical Fluids**, V. 44, p. 245-257, 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº23, de 14 de dezembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Produtos Amiláceos derivados da raiz da mandioca. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília 15 de dezembro de 2005. Seção 1, p.5.

BRASIL. Guia alimentar para a população brasileira: promovendo a alimentação saudável. Brasília, 2008. 210 p. (Série A. Normas e Manuais técnicos).

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal. Associação Nacional dos Fabricantes de Rações. **Compêndio brasileiro de alimentação animal**. São Paulo: ANFAR/CBNA/SDR, 2005.

BRINGEL, L.M.L. **Avaliação da torta de dendê (Elaeins guineensis, jacq) em substituição à silagem de capim elefante (Pennisetum purpureum) na alimentação de ruminantes**. 2009. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal Tropical) – Escola de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal do Tocantins, Araguaina (TO), 2009.

BUSH, J.R.; AKGERMAN, A.; HALL, K.R. Synthesis of controlled release device with supercritical CO2 and co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, p. 311-316, 2007.

BUTLER, R. **3.5 million ha of Indonesian and Malaysian forest converted for palm oil in 20 years**, 2013. Disponível em: <<http://news.mongabay.com/2013/1112-palm-oil-data.html>>. Acesso em 20/05/2016.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 355 p. 2006.

CADENAS E., PACKER L.; Handbook of Antioxidants, 2nd edition. **Marcel Dekker Inc.**, New York, 2002.

CAMPO, J.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.; GUERRERO, M. Outdoor cultivation of microalgae for carotenoid production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 74, n. 6, p. 1163-1174, 2007.

CARDENAS-TORO F.P., FORSTER-CARNEIRO T., ROSTAGNO M.A., ADEMIR J. PETENATE, FILHO F.M., MEIRELES M.A.A. **Journal Supercritical Fluids**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.009>>.

CARVALHO, L.J.C.B.; CABRAL, G.B.; CAMPOS, L. **Raiz de reserva de mandioca: um sistema biológico de múltiplas unidade**: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, nº44, Brasília-DF, 2000.

CARVALHO, L. G. **Produção de biocombustíveis a partir da biomassa de dendê**. Programa de Pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

CEREDA, M., P. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. cap. 1, p.13-37.(Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas; v.4)

CIACCO, C. F.; CHANG, Y. K. **Massas**. São Paulo: Ícone, 1986

CHAPMAN, M. S. Vitamin A: History, Current Uses, and Controversies. **Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery**. v. 31, n. 1, p. 11-16, 2012.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: UFLA, 783 p. 2005.

CHRISTAKI, E. et al. Functional properties of carotenoids originating from algae. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 93, n. 1, p. 5-11, 2013.

CHOO, Y.M., YAP, S.C., OOI, C.K., MA, A.N., GOH, S.H., ONG, A.S.H., 1996. **Recovered oil from palm-pressed fiber: a good source of natural carotenoids, vitamin E, and sterols**. Journal Am. Oil Chemistry. Soc. 73, 599–602.

CIAT, Internacional Center for Tropical Agriculture. Disponível em: <http://ciat.cgiar.org/cassava-research/>. Acesso em: 02 de Novembro de 2014.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

COIMBRA, T. S; **Mandioca: A cultura, a sua análise económica e a respectiva cadeia produtiva no Brasil**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Agronomia Tropical e Desenvolvimento Sustentável. Instituto Superior de Agronomia – Universidade de Lisboa, 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos, Safra 2011/2012**, quinto Levantamento Fevereiro/2012. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12\\_06\\_12\\_16\\_15\\_32\\_boletim\\_portugues\\_junho\\_2012.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_06_12_16_15_32_boletim_portugues_junho_2012.pdf)>. Acesso em: 06 nov. 2014.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos, safra 2010/2011: décimo segundo levantamento: setembro/2011**. Brasília, DF, 41 p. 2011.

CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. H. **The oil palm**. Blackwell Science Ltd. 4ª ed. Oxford. 2003.

COSTA NMB, ROSA COB; **Alimentos funcionais: benefícios para a saúde**. Viçosa: Varela; 2011.

COSTA, J. F. A.; **Avaliação da influência da matriz sólida sobre a extração supercrítica de óleos vegetais**. Dissertação de mestrado em Engenharia química – UFPA, 2013.

COSTA, V.P.; BRAGA, M.E.M.; GUERRA, J.P.; DUARTE, A.R.C.; DUARTE, C.M.M.; LEITE, E.O.B.; GIL, M.H.; SOUSA, H.C. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, p. 306-316, 2010a.

COSTA, V.P.; BRAGA, M.E.M.; DUARTE, C.M.M.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A.; GIL, M.H.; SOUSA, H.C. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 165-173, 2010b.

DEMIATE, I.M.; KOTOVICZ, V. **Cassava Starch in the Brazilian food industry**. Ciência e Tecnologia dos Alimentos, 21 (2): 388.-397, Campinas. 2011

DIMITROV, N. V., et al. Bioavailability of beta-carotene in humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 48, p. 298-304, 1988. Disponível em: <http://www.ajcn.org/content/48/2/298.full.pdf+html>. Acesso em: 20 de julho de 2015.

DUFOUR, D., O'BREIN, G. M. and BEST, R, Cassava flour and Starch: progress in research and development. International Center for Tropical Agriculture (CIAT), 2002.

EISENTRAUT, A. **Sustainable production of second-generation biofuels: potential and perspectives in major economies and developing countries**. Paris: International Energy Agency, 2010, 217 p.

EMBRAPA. Cultivo da mandioca para a região semi-árida. Disponível em [http://Casa\\_de\\_farinha2\\_Ministério\\_da\\_AgriculturaMudas\\_e\\_Sementes#](http://Casa_de_farinha2_Ministério_da_AgriculturaMudas_e_Sementes#) acessado em 19/10/ 2014.

EMBRAPA AGROENERGIA. “Palmas para o Dendê”. Agroenergia em Revista, ano II, n. 2, maio 2011.

ESPINDOLA, S. M. C. G.; CAVALCANTE, A. K.; GONÇALVES, D. A. R. et al. **Avaliação do teor de óleos e da produtividade em linhagens de soja para cultivo no Cerrado**. In: IX Simpósio Nacional Cerrado e II Simpósio Internacional Savanas Tropicais. Anais... Embrapa Brasília-DF. CD-ROM 1. 2008.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. Dissertação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 116 p. 2008.

FAO - **Food and Agriculture Organization**. Faostat. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>> Acesso em: 20/05/2016.

FILIPPIS, F. M. **Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Hoshu – Experimentos e modelagem**. 2011. 144p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GAZZONI, D. L. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 3, n. 2, p. 109-122, 2003. Disponível em: <<http://www.revistas.ufg.br/index.php/REF/article/viewFile/2082/2024>>. Acesso em: 13 de Dez. de 2014.

GIROTRA, P.; Singh, S. K.; Nagpal, K. Supercritical fluid technology: a promising approach in pharmaceutical research. **Pharmaceutical Development and Technology**, V. 18 (1), p. 22-38, 2013.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. ONG Repórter Brasil, 15 pp., 2013.

GONNET, M.; LETHUAUT, L.; BOURY, F. New trends in encapsulation of liposoluble vitamins. **Journal of Controlled Release**, v. 146, p. 276 – 290, 2010.

GRANATO, D.; BRANCO, G. F.; NAZZARO, F.; CRUZ, A. G.; FARIA, J. A. F. Functional foods and nondairy probiotic food development: trends, Concepts and products. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.9, p.292-302, 2010.

HOGAN, M. **América Latina eleva produção de óleo de palma em 2008**. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br>> Acesso em: 11 de dez. 2015.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Conjuntura Agrícola**. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr\\_201303.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201303.pdf) Acesso em: 19/10/2013.

IKHU-OMOREGBE, D.I.O. Comparison of the sorption isotherm characteristics of two cassava products, **Int. J. Food Proper.**, 9: 167-177, 2006.

KIKIC, I. Polymer-supercritical fluid interactions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 458-465, 2009.

LAROZE, L. E. et al. Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents. **European Food Research and Technology**, Heidelberg, v. 231, p. 669–677, 2010.

LEOTARD, G.; DUPUTIÉ, A.; KJELLBERG, F.; DOUZERY, E. J. P.; DEBAIN, C.; GRANVILLE, J. J. DE.; MCKEY, D. **Phylogeography and the origin of cassava: New insights from the northern rim of the Amazonian basin**. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, v.53, p.329-334, 2009.

LODY, R. G. da M. **Dendê: símbolo e sabor da Bahia**. Editora Senac São Paulo, 2009. 149p.

LÓPEZ D, R, S. **Separação de CO<sub>2</sub> em gases de combustão – Aplicação de membrans e criogenia**. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica – UFRS. 2010.

LUNA-FLORES, C. H. et al. Batch and fed-batch modeling of carotenoids production by *Xanthophyllomyces dendrorhous* using *Yucca fillifera* date juice as substrate. **Biochemical Engineering Journal**. v. 53, n. 1, p. 131-136, 2010.

MAPA. **Anuário Estatístico da Agroenergia - 2010**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Brasil, 2011. 160p.

MAROVA, I. et al. Use of several waste substrates for carotenoid-rich yeast biomass production. **Journal of Environmental Management**. v. 95, Supplement, n. p. S338-S342, 2012.

MASMOUDI, Y.; BEN AZZOUK, L.; FORZANO, O.; ANDRE, J. M.; BADENS E. Supercritical impregnation of intraocular lenses. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 60, p. 98-105, 2011.

MESOMO, M.C. **Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) usando CO<sub>2</sub> supercrítico e propano comprimido: cinética de extração e atividade biológica**. 2013. 79p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MILLER, D.D.; WELCH, R.M.; **Food system strategies for preventing micronutrient malnutrition**. **Food Policy, Guildford**, v. 42, n.1, 115-123, Oct. 2013.

MORAGA, M. J.; MORAGA, G.; FITO, P.J.; MARTINEZ-NAVARRETE, N. Effect of vacuum impregnation with calcium lactate on the osmotic dehydration kinetics and quality of osmodehydrated grapefruit. **Journal of Food Engineering**, N.90, P.372-379, 2009.

MORZELLE, M. C.; SOUZA, E. C. de; ASSUMPÇÃO, C. F.; FLORES, J. C. J.; OLIVEIRA, K. A. de M. Agregação de valor a frutos de ata através do desenvolvimento de néctar misto de maracujá (*Passiflora edulis Sims*) e ata (*Annona squamosa L.*). **Alimentos e Nutrição**, v.20, p. 389-393, 2009.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.

NAGATA, M.; YAMASHITA, I. Simple method for simultaneous determination of chlorophyll and carotenoids in tomato fruit. **Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi**, Tokyo, v.39, n.10, p.925-928, Oct. 1992.

NATU, M.V.; GIL, M.H.; SOUSA, H.C. Supercritical solvent impregnation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ poly(oxyethylene-b-oxypropylene-b-oxyethylene) and poly( $\epsilon$ - caprolactone)/ poly(ethylene-vinyl acetate) blends for controlled release applications. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 93-102, 2008.

NISHINO, H. et al. Cancer prevention by carotenoids. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. v. 483, n. 2, p. 165-168, 2009.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. E utilização para clarificação de soluções.** Dissertação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 117 p. 2009.

OLIVEIRA, A. C. B. PEZZATO, L.E.; BARROS, M.M.; PEZZATO, A.C.; SILVEIRA, A.C. Torta de dendê em dieta para a tilápia-do-nilo: desempenho produtivo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, n. 4, p. 443-449, 1997.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*).** 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

OLIVEIRA, E. L. G.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, n. 7A, p. 1104–1117, 2011.

PÁDUA, M. S. Germinação in vitro, indução e caracterização de massas pró-embriogênicas de dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.). 2012. 120f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Vegetal), Universidade Federal de Lavras. Lavras-MG.

PAPAIIOANNOU, E. H.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. Substrate contribution on carotenoids production in *Blakeslea trispora* cultivations. **Food and Bioproducts Processing**. v. 88, n. 2–3, p. 305-311, 2010.

PORTELA, H. E. **Avaliação técnico-econômica de um empreendimento produtivo de biodiesel.** 2007. 208f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo), Universidade Federal da Bahia. Salvador-BA.

RAMALHO FILHO, A. **Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia.** EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 38, p. 146–166, 2006.

RIBEIRO, V. C. N.; JUNIOR, R. A. G. Avaliação do crescimento foliar de híbridos interespecíficos de dendezeiro (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*), em Mojú no estado do Pará. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA, 14., 2010, Belém, PA. Anais... Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2010. 1 CD-ROM. PIBIC. 2010.

RICHTER, S.G., OTTOB, F., WEIDNERC, E. Impregnation of oil containing fruits. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 321– 327, 2012.

RIVERA, S. M.; CANELA-GARAYOA, R. Analytical tools for the analysis of carotenoids in diverse materials. **Journal of Chromatography A**. v. 1224, p. 1-10, 2012.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de Araucaria Angustifolia como bioissorvente**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUSSO, L.; ALBANESE, D.; SIETTOS, C. I.; MATTEO, M. D.; CRESCITELLI, S.A neuro-fuzzy computational approach for multicriteria optimisation of the quality of espresso coffee by pod based on the extraction time, temperature and blend. **International Journal of Food Science and Technology**, v.47, p.837–846, 2012.

SEAB/DERAL – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento/Departamento de Economia Rural. Análise da conjuntura agropecuária da mandioca – Safra 2015/16. Disponível em: [http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2016/mandioca\\_2015\\_16.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2016/mandioca_2015_16.pdf), 2016.

SALGIN, U. Extraction of jojoba seed oil using supercritical CO<sub>2</sub>+ethanol mixture in green and high-tech separation process. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 39, p. 330–337, 2007.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. **Chemistry and biochemistry of palm oil**. Progress in Lipid Research, v.39, n.6, p.507-558. 2000.

SANTOS, M. M.; BOSS, E. A.; MACIEL FILHO, R. Supercritical extraction of oleaginous: Parametric sensitivity analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 17, n. 4-7, Dez. 2000.

SILVA, L. M. R.; LIMA, A. S.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, J. S. S. Desenvolvimento de néctares mistos à base de manga e cajá enriquecidos com frutooligossacarídeos ou inulina. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, n. 1, p. 149-154, 2011.

SAHENA, F; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; ABBAS, K. A.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – a review. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 240-253, 2009.

SIRÓ, I.; KÁPOLNA, E.; KÁPOLNA, B.; LUGASI, A. Functional food. Product, development, marketing and consumer acceptance – a review. **Appetite**, v.51, p. 456- 467, 2008.

SCHULZE, B.; PETH, S.; HUBBERMANN, E. M.; SCHWARZ, K. The influence of vacuum impregnation on the fortification of apple parenchyma with quercetin derivatives in combination with pore structures X-ray analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 380–387, 2012.

SOUZA, N, F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. 2014.

TIAN, B. et al. Evaluation of the antioxidant effects of carotenoids from *Deinococcus radiodurans* through targeted mutagenesis, chemiluminescence, and DNA damage analyses. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 17, n. 6, p. 902-911, 2007.

THURNHAM, D. I. Bioequivalence of  $\beta$ -carotene and retinol. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 87, n. 1, p. 13-39, 2007.

TUPINAMBA, R. A. S.; MORAES, J. F. C.; MESQUITA, E. C. M.; FRANÇA, L. F.; CORRÊA, N. C. F. **Influência da densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico no rendimento de óleo proveniente de frutos de palmeiras da região norte**. Higiene Alimentar, v. 29, p. 1930, 2015.

XIAO HX, LIN QL, LIU GQ, YU FX. **A comparative study of the characteristics of cross-linked, oxidized and dual-modified rice starches**. Molecules, 2012.

VACHALI, P.; BHOSALE, P.; BERNSTEIN, P. S. Microbial carotenoids. In: BARREDO, J.-L. **Microbial Carotenoids from Fungi: methods and protocols**. New York: Springer, p. 41-59 2012.

VALLE, T. L.; LORENZI, J. O.; **Variedades melhoradas de mandioca como instrumento de inovação, segurança alimentar, competitividade e sustentabilidade: contribuições do instituto agrônomo de Campinas**. Cadernos de Ciência & Tecnologia, Brasília, v. 31, n. 1, p. 15-34, Jan/Abr. 2014

VARGAS, C. E. **Extração Supercrítica do Óleo Essencial do Abajeru (*Chrysobalanus icaco*)**. 2005, 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

VARONA, S.; Rodríguez-Rojo, S.; Martín, A.; Cocero, M. J.; Duarte, C. M. M. Supercritical impregnation of lavandin (*Lavandula hybrida*) essential oil in modified starch. **J. of Supercritical Fluids**, V. 58, p. 313-319, 2011.

VASCONCELLOS, C. M. C. **Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de *Achyrocline satureioides* (Marcela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura**. 2007, 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007

VIEIRA, E. A.; FIALHO, J. de F.; FALEIRO, F. G.; BELLON, G.; FONCECA, K. G. da; CARVALHO, L. J. C. B. Caracterização molecular de acessos de mandioca açucarados e não açucarados. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, n.3, p. 455-461, 2011.

VÍLCHEZ, C. et al. Marine Carotenoids: Biological Functions and Commercial Applications. **Marine Drugs**. v. 9, n. 3, p. 319-333, 2011.

VILPOUX, O. F. **Competitividade da mandioca no Brasil, como matéria-prima para amido**. Informações Econômicas, São Paulo, v. 38, n. 11, p. 27-38, 2008.

VILLELA, A. **Expansão da palma na amazônia oriental para fins energéticos.** Programa de Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 388 pp., 2014.

VIRBOGA – The Virtual Botanic Garden. 2013. Disponível em: <[http://www.virboga.de/Elaeis\\_guineensis.htm](http://www.virboga.de/Elaeis_guineensis.htm)> Acesso em: set./2013.

WALTER M., SILVA L. P., EMANUELLI T., Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.4, p.974-980, jul-ago, 2005

ZEEMAN, S.C.; KOSSMANN, J.; SMITH, A.M. **Starch: its metabolism, evolution, and biotechnological modification in plants.** Annual Review of Plant Biology. v. 61, p. 209-234, 2010.

**CAPÍTULO II – IMPREGNAÇÃO SUPERCÍTICA DE CAROTENOIDES DA  
TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*) NA FARINHA DE  
MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)**

## 1 INTRODUÇÃO

Os alimentos de origem vegetal apresentam compostos com atividades biológicas ditas promotoras da saúde, tais como: antioxidantes, anti-inflamatórias e hipocolesterolêmicas, onde a possibilidade de reduzir o risco de doenças por meio da dieta tem atraído a atenção, tanto da comunidade científica como das indústrias alimentícias, com o objetivo comum de desenvolver os atualmente conhecidos “alimentos funcionais”, que são alimentos ricos em um ou mais compostos bioativos que apresentam efeitos positivos à saúde (PINTO, 2008).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma euforbiácea que possui elevada importância econômica, sendo uma das principais culturas exploradas no Brasil e no mundo. É cultivada em 20,7 milhões de hectares, em mais de 180 países, com um total de produção acima de 276 milhões de toneladas. O Brasil é o quarto maior produtor deste cenário mundial, destacando-se com uma produção de aproximadamente 21,2 milhões de toneladas em 2013 (FAO, 2014).

O dendê (*Elaeis guineensis*), por sua vez, é uma oleaginosa rica em carotenoides, onde, além do óleo de palma, obtido através da prensagem do fruto, um óleo com maior concentração de carotenoides pode ser obtido a partir da torta resultante da prensagem do mesocarpo do dendê (TMD). Todavia, apesar da TMD conter uma percentagem de óleo na faixa de 5%, esta apresenta uma concentração de carotenoides muito mais elevada (entre 4000 e 6000 µg/g) em relação a encontrada no óleo de palma (CHOO, 1994).

Atualmente, os carotenoides, e particularmente os carotenos, têm recebido atenção considerável, pois estudos relatam que estes compostos, além do valor nutricional, contêm potenciais benefícios que extrapolam a síntese de vitamina A, como o fato de atuarem como agentes profiláticos contra diversas doenças (BHAGAVATHY; SUMATHI, 2012). Além disso, esses compostos caracterizam-se como um dos grupos de pigmentos naturais mais largamente encontrados na natureza e são responsáveis, em geral, pelas colorações do amarelo ao laranja, cuja intensidade de coloração depende da quantidade e tipo de pigmento presente, sendo utilizados inclusive como aditivos (corantes) em alimentos; todavia, é na nutrição que eles se destacam (BHAGAVATHY; SUMATHI, 2012).

Durante os últimos anos, diversas tecnologias emergentes têm crescido significativamente em popularidade por causa do interesse na formação de uma estrutura que

impeça a deterioração de compostos bioativos. Entre estas tecnologias pode-se citar os processos de impregnação como uma das técnicas na elaboração de novos produtos alimentícios (BETORET et al., 2011; SUÁREZ-JACOBO et al., 2011).

O uso de CO<sub>2</sub> supercrítico como um meio fluido no processo de extração e/ou impregnação para fins alimentícios já vem sendo estudado há mais de três décadas devido as inúmeras vantagens que apresenta, como: não ser inflamável, não ser tóxico, não causar danos ao meio ambiente, ser uma substância inerte, apresentar baixos valores de temperatura e pressão críticas (o que favorece na preservação dos compostos a serem extraídos), possuir baixo custo, assim como o fato de dissipar-se no ambiente apenas com a etapa de despressurização do sistema (DANH et al., 2009).

Em vista de todas as vantagens apresentadas, a busca por um alimento funcional com alta concentração de carotenoides, utilizando o processo de impregnação em meio supercrítico utilizando CO<sub>2</sub> é um desafio. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo principal avaliar a capacidade de impregnação de carotenoides da torta do mesocarpo do dendê na farinha da mandioca, assim como na busca da criação de um produto de elevado caráter funcional e de considerável importância na dieta humana.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Inicialmente, três amostras de farinha de mandioca (A1, A2 e A3), tipo grossa, foram adquiridas em mercados de Belém-PA e conduzidas diretamente ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS/UFPA), juntamente com a amostra de torta de mesocarpo de dendê, que foi cedida pela empresa BIOPALMA, localizada no município de Mojú-PA.

### 2.2 SELEÇÃO DA FARINHA DE MANDIOCA COM MELHOR CARACTERÍSTICA

As farinhas de mandioca foram caracterizadas com a finalidade de obtenção daquela que apresente melhores características, dentro dos padrões exigidos pela legislação, para a realização do processo de impregnação, tais como: umidade, amido total, atividade de água, acidez total titulável, teor de lipídeos, fibra bruta, resíduo mineral fixo e concentração de  $\beta$ -caroteno.

#### 2.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica (Tabela 7) foi realizada conforme a metodologia 965.22 da AOAC (1997), utilizando um agitador de peneiras (Berfel, São Paulo, Brasil), organizado com peneiras de abertura nominal de 1mm (N°18) e 2mm (N°10).

**Tabela 7.** Identificação da classe da farinha de mandioca

Peso retido nas peneiras (g)		Classe
2mm	0 (zero)	Fina
1mm	Maior ou igual a 10	
2mm	Maior ou igual a 10	Grossa
1mm	-	
Quando não se enquadrar nas classes anteriores		Média

**Fonte:** ÁLVARES, 2014.

#### 2.2.2 Umidade

Determinado de acordo com o método 31.1.02 da AOAC (1997).

### **2.2.3 Amido Total**

Realizada na farinha de mandioca para determinação do teor de amido através de hidrólise ácida da amostra em autoclave conforme descrito por Cereda (2003), realizando-se a titulação de açúcares formados segundo o método de Layne-Eynon (2009).

### **2.2.4 Atividade de água (Aw)**

A determinação da atividade de água da farinha de mandioca foi realizada em aparelho AquaLab digital (Modelo AQUALAB 4TEV, USA).

### **2.2.5 Acidez total titulável**

Determinada na farinha de mandioca através de processos titulométricos de acordo com o método 942.15 da AOAC (1997).

### **2.2.6 Teor de lipídios**

Determinado na farinha de mandioca e na torta do mesocarpo do dendê por extração em Soxhlet, durante 3 horas, com posterior evaporação do solvente, de acordo com o método 31.4.02, da AOAC (1997).

### **2.2.7 Fibra Bruta**

Determinada na farinha de mandioca de acordo com o método de Van Soest (1963).

### **2.2.8 Resíduo mineral fixo**

As amostras foram calcinadas em mufla a 550 °C até peso constante, segundo o método 31.1.04 da AOAC (1997);

### **2.2.9 Curva padrão de $\beta$ -caroteno**

Uma curva padrão de  $\beta$ -caroteno foi elaborada baseada na lei de Lambert-Beer, com a finalidade de obtenção do coeficiente de extinção ( $\epsilon_{1cm}^{1\%}$ ). Foi utilizado um padrão de  $\beta$ -caroteno (SIGMA-ALDRICH, 97% de pureza) para a formação de uma solução mãe a uma concentração de 100 ppm. Posteriormente foram feitas diluições desta solução em éter de petróleo (Isofar, Brasil) na proporção 1:50, 1:40, 1:20, 1:10, 1:5 e 1:2, realizando a leitura da absorbância de cada ponto em espectrofotômetro a um comprimento de onda de 450nm.

### 2.2.10 Quantificação de $\beta$ -caroteno

A concentração de  $\beta$ -caroteno foi determinada segundo Rodriguez-Amaya (2001), com modificações, através da pesagem de aproximadamente 2 mg de óleo em balança analítica (Shimadzu, AUY 220, Brasil) e diluídas em balões volumétricos de 10 mL com éter de petróleo (Isofar, Brasil). A leitura da absorvância foi feita em espectrofotômetro UV/visível (Termo scientific, GENESYS 10-S, USA) a um comprimento de onda de 450nm e a concentração de  $\beta$ -caroteno foi determinada conforme a equação 1 abaixo.

$$\beta - \text{caroteno } (\mu\text{g}/\text{g}) = \frac{\text{Abs} \times V(\text{mL}) \times 10^4}{\varepsilon_{1\%}^{1\text{cm}} \times m_{\text{óleo}}(\text{g})} \quad \text{Equação 1}$$

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA FARINHA DE MANDIOCA

### 2.3.1 Análise colorimétrica

Realizada em colorímetro “Minolta”, modelo CR-400 segundo o manual do equipamento e utilizando os padrões do modo CIELab. Os parâmetros de cor medidos foram:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e Croma, onde  $L^*$  indica a luminosidade (0=preto e 100=branco),  $a^*$  e  $b^*$  expõem as coordenadas de cromaticidade (+ $a^*$ =vermelho, - $a^*$ =verde, + $b^*$ =amarelo, - $b^*$ =azul) e cromia indicando a intensidade da cor (variando do fosco ao brilhoso). O resultado da análise de cor foi expresso pela variação da coloração ( $\Delta E$ ), de acordo com a equação 2.

$$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

### 2.3.2 Porosidade ( $\varepsilon$ )

A densidade aparente ( $\rho_a$ ) foi calculada através da razão da massa de amostra em função do volume do leito (Equação 3). A densidade real ( $\rho_r$ ) determinada por picnometria em gás hélio (Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, USA). Por fim, a porosidade do leito de impregnação pôde ser calculada através da razão da densidade aparente em função da densidade real da partícula de acordo com a equação 4.

$$\rho_a = \frac{m}{v} = \frac{m}{Ab \times h} \quad \text{Equação 3}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

m: massa de amostra (g);

v: volume de amostra (g);

h: altura do leito (cm);

Ab: Área da base;

### 2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (Modelo, Tescan, VEGA3) onde as mesmas foram depositadas sobre um porta-amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono, e em seguida passaram por uma metalizadora (Modelo, QUORUM TECHNOLOGIES, SC7620) para permitir uma condutividade elétrica adequada ao processo de formação das imagens. O processo foi aplicado para as amostras antes e após o processo de impregnação, a fim de avaliar o seu comportamento e a influência do processo de impregnação supercrítica em suas estruturas.

### 2.3.4 Área superficial

Determinada por adsorção física de vapor de nitrogênio, segundo o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), de acordo com a equação 5.

$$A_s = X_m \times a_m \times N \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

As: Área superficial (m<sup>2</sup>/g);

X<sub>m</sub>: Quantidade de gás adsorvido;

A<sub>m</sub>: Área ocupada por uma molécula de gás (0,162 nm<sup>2</sup> por molécula de nitrogênio);

N: Número de avogadro (6,02 x 10<sup>23</sup> moléculas/mol);

## 2.4 PREPARAÇÃO DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ

A torta do mesocarpo do dendê foi submetida ao processo de secagem em estufa com circulação de ar quente a 55°C, com a finalidade de reduzir o teor de água, e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade da matriz frente a reações químicas e microbiológicas que poderiam ocorrer. O processo de secagem foi realizado por um período de 24 horas, e após secas, a torta do mesocarpo do dendê foi armazenada sob refrigeração até o início dos experimentos.

## 2.5 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO SUPERCRÍTICA

### 2.5.1 Equipamentos de extração/impregnação

A impregnação de  $\beta$ -caroteno da torta do mesocarpo do dendê na farinha de mandioca foi realizada utilizando uma planta de extração supercrítica (Figura 10) instalada no Laboratório de Operações de Separação, localizado na Universidade Federal do Pará. A unidade de extração/impregnação supercrítica utilizada neste estudo é uma modificação da escala piloto já instalada em laboratório. O equipamento apresenta um compressor de membrana (Hofer, Alemanha), com a capacidade de elevar a pressão de 100 a 350 bar, um recipiente de aço inoxidável com 6 cm de diâmetro interno e comprimento de 35 cm, aquecido através de um banho termostático, e, além disto, contém 5 indicadores de pressão (manômetros) Bordon-type (0-400bar,  $\pm 10$ bar; DIN.S, modelo Wika, Alemanha).



**Figura 10.** Planta de extração/impregnação supercrítica (LAOS/UFGPA)

**Fonte:** Autor

### **2.5.2 Extração exaustiva**

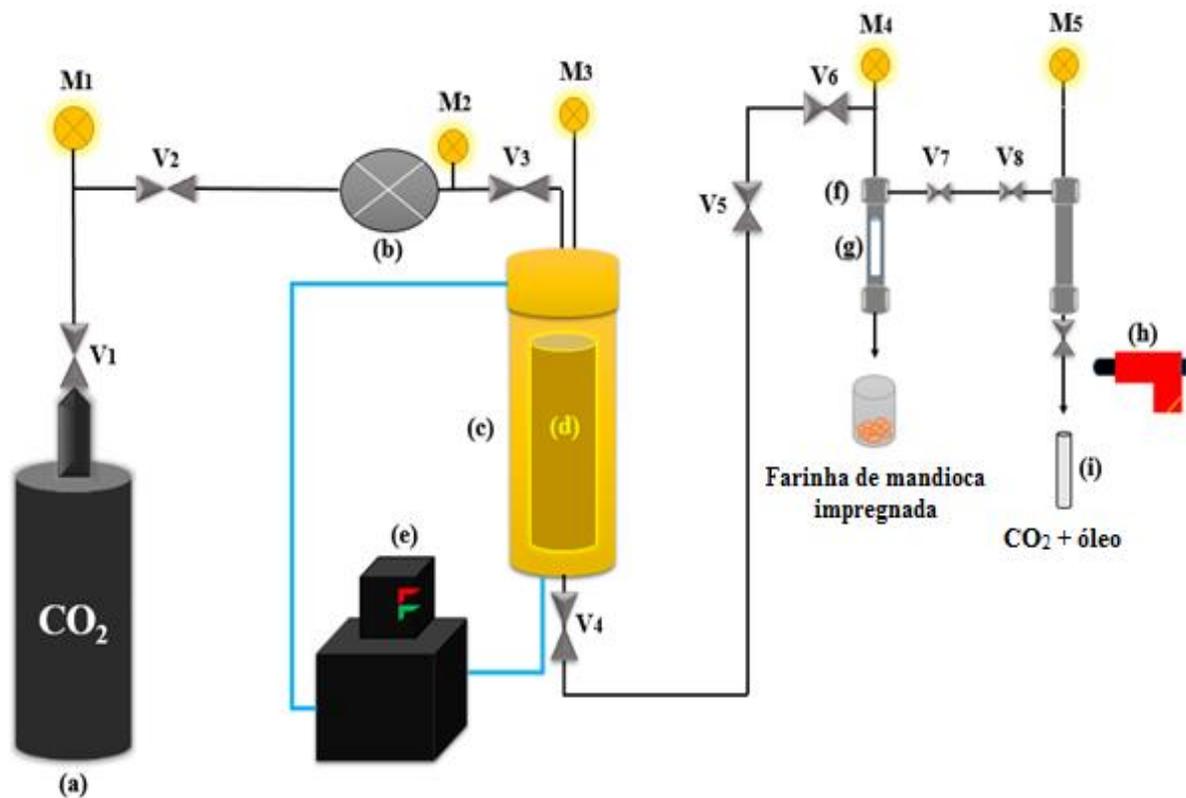
Foi realizada sob as mesmas condições de impregnação supercrítica para determinar a região com melhores condições (constantes) de massa de óleo e concentração de carotenoides para a realização dos experimentos.

### **2.5.3 Preparação do leito**

Após a seleção da farinha de mandioca com as melhores características para os experimentos de impregnação supercrítica, a farinha de mandioca foi submetida a um peneiramento em peneira com abertura de 1,2 mm (N°14) para a obtenção de um tamanho de partícula uniforme para a realização dos experimentos de impregnação, uma vez que partículas com diferentes tamanhos no leito favorecem ao surgimento de caminhos preferenciais do fluido.

### **2.5.4 Procedimento experimental de impregnação**

Cerca de 200 gramas de torta do mesocarpo do dendê foram adicionados na célula de extração supercrítica, juntamente com a farinha de mandioca colocada na célula de impregnação. O sistema de extração/impregnação foi fechado e o controle de temperatura (60°C) e pressão (270bar) foram ajustados e selecionados conforme as melhores condições de solubilidade dos carotenoides de acordo com Tupinambá (2015), sendo os mesmos, controlados por meio de um banho termostático e manômetros, respectivamente. O sistema de extração foi acionado por um intervalo de tempo de 15 minutos para a estabilização dos parâmetros de extração/impregnação, e após estes 15 minutos, as válvulas de controle “V<sub>5</sub>” e “V<sub>6</sub>” foram abertas dando-se início a etapa de impregnação. Após os tempos de coleta (10 e 20 minutos) as válvulas “V<sub>7</sub>” e “V<sub>8</sub>” foram abertas gradativamente para efetuar a despressurização do sistema, e posteriormente a coleta do material impregnado, que por fim foi encaminhado diretamente para um dessecador. Em seguida adicionou-se uma nova amostra de farinha na célula de impregnação e novamente a pressurização do sistema, com a finalidade de obtenção de um novo ponto de coleta. O experimento foi conduzido por um intervalo de tempo de 60 minutos e a Figura 11 ilustra o esquema de extração/impregnação supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> como solvente.



**Figura 11.** Esquema de impregnação supercrítica – (a) Cilindro de CO<sub>2</sub>; (b) Compressor; (c) Célula de extração supercrítica; (d) Torta do mesocarpo do dendê; (e) Banho termostático; (f) Célula de impregnação; (g) farinha de mandioca; (h) sistema de aquecimento; (i) Tubo coletor (V) Válvula de controle; (M) Manômetro;

**Fonte:** Autor

## 2.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS

A farinha de mandioca enriquecida foi analisada imediatamente após o experimento em função da variação de cor, atividade de água e concentração de  $\beta$ -caroteno em relação a farinha pura. A variação de cor e atividade de água foram determinadas através de leituras colorímetro e aparelho Aqualab digital, respectivamente, e a concentração de  $\beta$ -caroteno foi determinada por extração de óleo da farinha impregnada, via soxhlet, e posterior leitura em espectrofotômetro.

## 2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental (Tabela 8) foi realizado através de análise de variância nos testes físicos e físico-químicos, assim como na concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado na

farinha de mandioca, avaliando pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro utilizando-se o programa estatístico “Statistics 7.1”. A Tabela 8 abaixo ilustra o delineamento experimental empregado nos processos de impregnação de  $\beta$ -caroteno na farinha de mandioca.

**Tabela 8.** Delineamento experimental do processo de impregnação supercrítica

Ensaio	Variável codificada		Variável real	
	Altura do leito	Tempo	Altura do leito	Tempo
1	-	-	3,5 cm	10 minutos
2	+	-	6,5 cm	10 minutos
3	-	+	3,5 cm	20 minutos
4	+	+	6,5 cm	20 minutos

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS DA FARINHA DE MANDIOCA

Observou-se que a amostra de farinha de mandioca, tipo grossa, estava de acordo com o padrão identificado na embalagem do produto segundo a classificação granulométrica, o que caracteriza de fato que a amostra está de acordo com a informação da rotulagem.

Do ponto de vista visual, a amostra encontra-se de acordo com a regulamentação vigente (RDC 175 de 09/07/2003) da ANVISA para a farinha de mandioca que determina que o produto não apresente qualquer matéria estranha que viesse a afetar o produto em termos qualitativos.

##### 3.1.1 Análises físico-químicas

As farinhas de mandioca foram analisadas quanto aos Parâmetros de Identidade e Qualidade (PIQ) que a legislação vigente estabelece para farinhas, assim como parâmetros que podem vir a influenciar nos processos de impregnação. A Tabela 9 apresenta as características da farinha de mandioca.

**Tabela 9.** Características da farinha de mandioca de acordo com os PIQ's, parâmetros de estabilidade e impregnação supercrítica

Amostras	Parâmetros do PIQ				Parâmetros de estabilidade e impregnação supercrítica			
	Teor de água (%)	Cinzas (%)	Amido (%)	Fibra bruta (%)	Acidez (meq NaOH 0,1N/100g)	Aw	Lipídeos totais (%)	Carotenoides totais (µg/g)
A1	3,11±0,15 <sup>a</sup>	0,69±0,02 <sup>a</sup>	84,96±2,18 <sup>a</sup>	2,01±0,13 <sup>a</sup>	2,39±0,04 <sup>a</sup>	0,10±0,00 <sup>a</sup>	0,32±0,03 <sup>a</sup>	*
A2	4,91±0,12 <sup>b</sup>	0,84±0,02 <sup>b</sup>	79,03±2,43 <sup>ab</sup>	1,99±0,19 <sup>a</sup>	2,97±0,07 <sup>b</sup>	0,28±0,00 <sup>b</sup>	0,61±0,05 <sup>b</sup>	*
A3	7,73±0,23 <sup>c</sup>	0,73±0,01 <sup>a</sup>	75,04±1,04 <sup>b</sup>	2,04±0,26 <sup>a</sup>	2,95±0,11 <sup>a</sup>	0,41±0,00 <sup>c</sup>	0,98±0,02 <sup>c</sup>	*
Legislação	≤13%	≤1,4%	>80%	≤2,3	>3 (acidez baixa) <3 (acidez alta)	-	-	-
CV* (%)	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	-

Médias que contém a mesma letra, na coluna, não apresentam diferença significativa entre si de acordo com o Teste de Tukey a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).

\*Não detectado na metodologia utilizada

Os valores de umidade e cinzas para as três amostras estudadas apresentaram-se dentro dos padrões (<13% e <1,4%, respectivamente) estipulados pela legislação brasileira (BRASIL, 2011).

O teor de água é uma variável muito importante no estudo de qualquer tipo de farinha, pois é um fator determinante na qualidade e estabilidade de produtos. Amostras que apresentarem valores de umidade superiores a 13% estão favoráveis ao crescimento microbiano, assim como ao desencadeamento de reações químicas e de deterioração (CHISTÉ et al., 2006), enquanto que valores inferiores permitem uma maior estabilidade do produto a longo prazo.

Referente ao teor de cinzas, valores elevados podem caracterizar fraudes no produto, como descascamento e processamento inadequado, presença de areia, assim como lavagens irregulares. Dessa forma, esta variável está relacionada com características intrínsecas das raízes de mandioca, e, principalmente, com etapas do processamento realizadas irregularmente (CHISTÉ et al., 2006).

Das amostras estudadas, apenas a amostra A1 apresentou conformidade quanto ao teor de amido, onde a mesma enquadrou-se no tipo 2 ( $\geq 82\%$  e  $< 86\%$ ), enquanto as demais foram classificadas como “fora do tipo” ( $< 80\%$ ) por apresentarem valores inferiores ao estabelecido pela legislação (EMBRAPA, 2014).

Quanto ao teor de fibra bruta, todas as amostras analisadas apresentaram valores dentro do esperado, não apresentando diferença significativa entre os experimentos, permanecendo dentro do limite estabelecido pela *Álvarés* (2014), que estipula que valores de fibra bruta de farinhas de mandioca não apresentem valores superiores a 2,3%, caso contrário, a mesma será classificada como “fora do tipo”, estando imprópria para a comercialização.

A acidez de todas as amostras analisadas indicou uma “baixa acidez”, apresentando valores menores que 3 meq NaOH/100g, com resultados variando entre 2,39 e 2,97 meq NaOH/100g. *Chisté et al.* (2007), relata que alterações no nível de acidez são provenientes de etapas do processo de produção, principalmente na etapa de prensagem, onde pode haver maior ou menor fermentação da amostra em função do tempo de processamento.

A atividade de água ( $A_w$ ) é um importante fator de segurança na estabilidade e qualidade de alimentos. No entanto, a atividade de água mínima necessária para o desenvolvimento de microrganismos é de 0,60, logo, observa-se que todas as amostras analisadas apresentaram resultados inferiores a este, garantindo a estabilidade dos produtos frente a reações indesejadas provocadas por elevados valores de atividade de água.

Quanto aos teores de lipídeos, todas as amostras apresentaram semelhança em relação a valores encontrados na literatura, onde Souza et al (2008) e Chisté (2006) obtiveram resultados médios de 1,46% e 0,50%, respectivamente para este parâmetro, enquanto que o máximo encontrado nesta pesquisa foi de 0,98%. Esta variável está diretamente relacionada às características intrínsecas das matrizes, assim como o processamento empregado, o que justifica a diferença entre os valores obtidos.

A análise de carotenoides totais foi empregada a fim de confirmar a ausência de carotenoides nas farinhas de mandioca estudadas, pois, devido à realização de processos de impregnação supercrítica é importante salientar a ausência de qualquer composto nas matrizes que possam vir a ser quantificados em detecções de carotenoides posteriores.

Em relação aos parâmetros investigados, nota-se que todos apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%, tanto para os padrões de identidade e qualidade (PIQ's) quanto para os parâmetros de estabilidade e impregnação (exceto para a concentração de carotenoides e teor de fibra bruta), o que evidencia que etapas de processamento e características intrínsecas das matrizes são determinantes para os altos níveis de qualidade das farinhas de mandioca.

### **3.1.2 Análises físicas**

#### *3.1.2.1 Colorimetria*

Os dados obtidos instrumentalmente indicam alterações na coloração da farinha de mandioca impregnada em relação a pura. A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de cor das farinhas de mandioca pura e sob as diferentes condições de impregnação empregadas neste estudo.

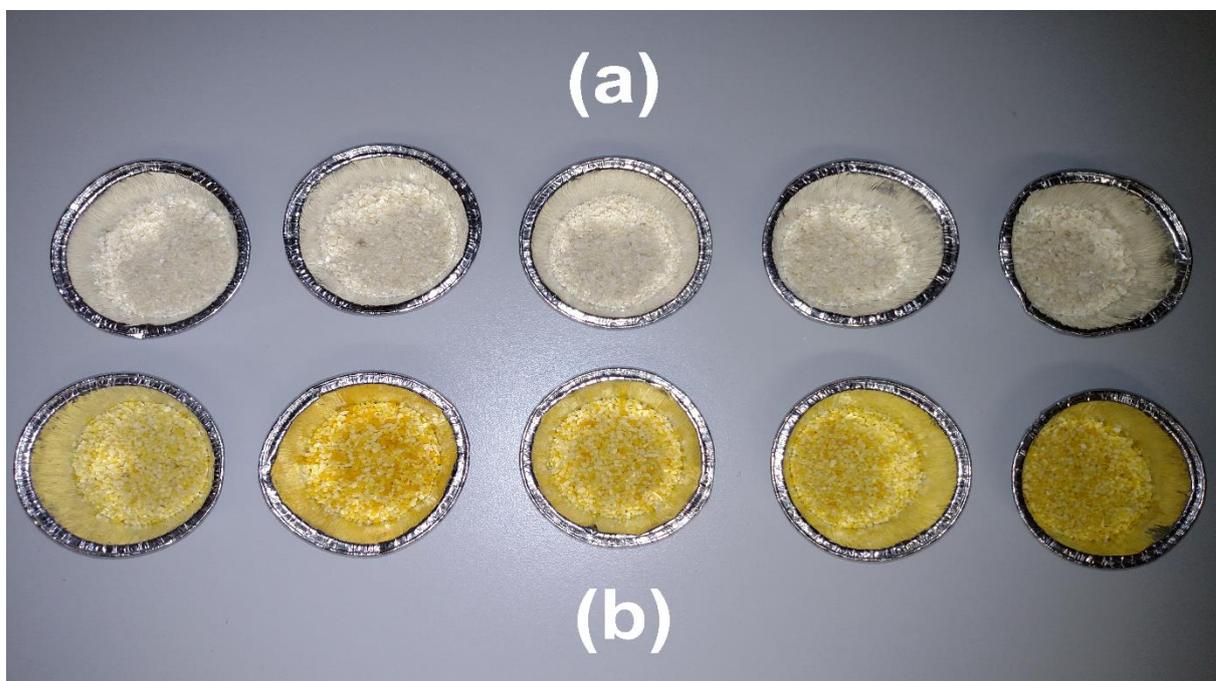
**Tabela 10.** Análise de cor da farinha de mandioca antes e após os processos de impregnação supercrítica

Amostras	Parâmetros de cor				
	Luminosidade (L*)	Componente verde-vermelho (a*)	Componente azul-amarelo (b*)	Chroma (C*)	Variação da cor ( $\Delta E$ )
Pura	86,83±0,85 <sup>a</sup>	-4,31±0,20 <sup>a</sup>	21,02±0,79 <sup>a</sup>	21,46±0,74 <sup>a</sup>	-
Ensaio 1	77,67±0,45 <sup>b</sup>	-1,54±0,17 <sup>b</sup>	62,45±0,42 <sup>b</sup>	63,44±0,75 <sup>b</sup>	41,22±3,03 <sup>ab</sup>
Ensaio 2	77,57±0,26 <sup>b</sup>	-3,74±0,16 <sup>a</sup>	56,25±0,24 <sup>c</sup>	57,22±0,60 <sup>c</sup>	36,41±2,04 <sup>a</sup>
Ensaio 3	71,50±0,29 <sup>b</sup>	-1,30±0,05 <sup>b</sup>	62,58±0,51 <sup>b</sup>	62,44±0,25 <sup>b</sup>	44,37±0,66 <sup>b</sup>
Ensaio 4	75,78±0,19 <sup>c</sup>	-2,57±0,06 <sup>ab</sup>	60,75±0,18 <sup>b</sup>	60,81±0,26 <sup>bc</sup>	40,79±0,52 <sup>ab</sup>

A coordenada L\* expressa o grau de luminosidade da cor (L\* = 100 = branco; L\* = 0 = preto). Chroma (C), expressa intensidade da cor. Valores de Chroma baixos correspondem à intensidade de cor mais fraca (aspecto fosco) e valores mais altos a intensidade de cor mais forte (aspecto de brilho). As variáveis de cromaticidade a\* e b\* representam a variação da cor verde (-60) ao vermelho (+60) e da cor azul (-60) ao amarelo (+60), respectivamente.

Médias seguidas de letras iguais na coluna não diferem entre si a de 5 % de probabilidade de erro pelo teste de Tukey.

A análise dos componentes da cor instrumental ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $C$ ) nas amostras de farinha de mandioca mostrou que há diferença visual entre elas, conforme ilustrado na Figura 12.



**Figura 12.** Amostras de farinha de mandioca antes (a) e após os processos de impregnação supercrítica (b)

**Fonte:** Autor

Os componentes Luminosidade ( $L^*$ ) e cromaticidade  $a^*$  foram as variáveis colorimétricas que sofreram menores alterações após as diferentes condições de impregnação supercrítica. Os ensaios de impregnação resultaram em uma leve tendência a uma coloração mais escura da amostra, onde a luminosidade variou de  $L^*=86,83$  até  $L^*=77,57$  nos experimentos com intervalo de tempo de impregnação de 10 minutos e até  $L=71,50$  nos experimentos no qual se utilizou 20 minutos para cada coleta, enquanto que a cromaticidade  $a^*$  da amostra também demonstrou uma pequena diferença de coloração em relação a amostra original, tendendo à uma leve coloração vermelha em todos os ensaios.

Em relação aos parâmetros cromaticidade  $b^*$  e croma  $C$ , estes foram os que mais sofreram influência do processo de impregnação. Foi observado uma grande tendência da amostra para a coloração amarela, onde o valor de cromaticidade  $b^*$  variou de 21,02 até 62,45 e 62,58 para os experimentos a 10 e 20 minutos de impregnação, respectivamente. O mesmo comportamento foi avaliado ao analisar o parâmetro croma, pois, sua variação foi semelhante

a citada anteriormente, onde o mesmo alcançou valores de aproximadamente 63,44, indicando um elevado aspecto de brilho na amostra impregnada. Dentre as amostras analisadas o Ensaio 3 foi o que apresentou uma maior variação de cor ( $\Delta E$ ) após o processo de impregnação supercrítica, todavia, vale salientar que os ensaios com altura de leito de 6,5 cm apresentaram uma menor variação de cor em relação aos de 3,5 cm, devido ao fato de os ensaios com uma maior altura de leito conterem mais farinha na célula de impregnação, conseqüentemente com uma menor tendência ao aumento da variação da cor.

### 3.1.2.2 Porosidade

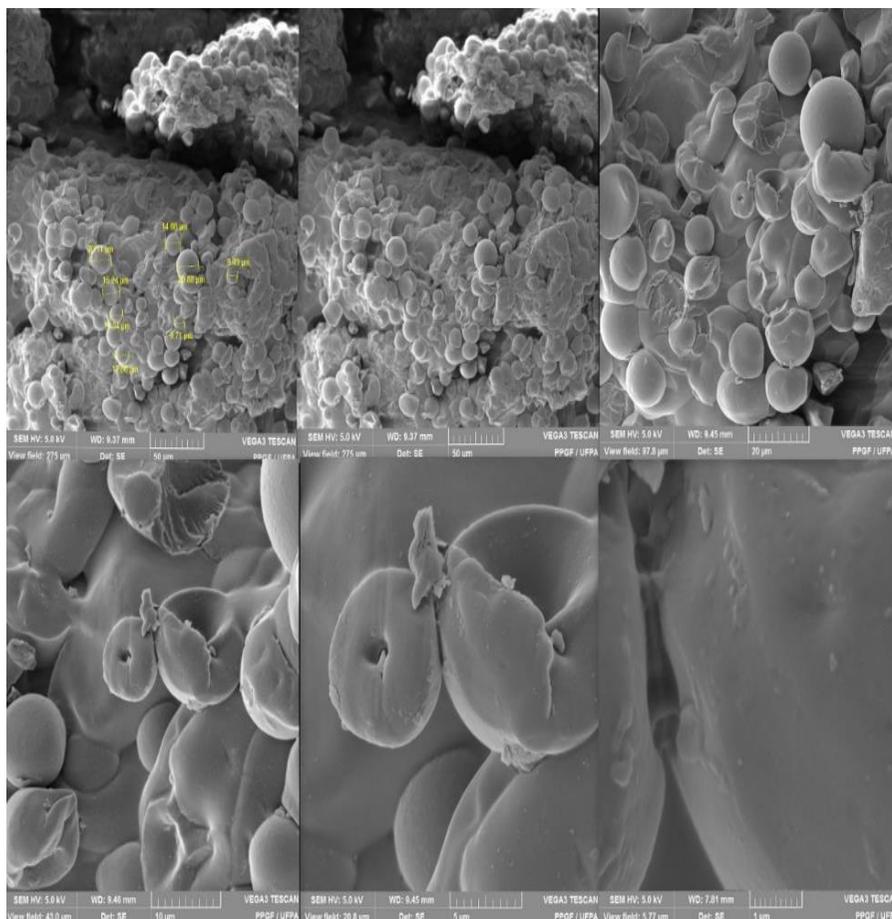
A área superficial, porosidade e densidades real e aparente foram calculadas e estão descritas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Características físicas da farinha de mandioca pura e do leito de impregnação

Altura do leito (cm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade ( $\epsilon$ )
3,5	1,447	1,4319 $\pm$ 0,0004	0,924 $\pm$ 0,0001	0,354
6,5	1,447	1,4319 $\pm$ 0,0004	0,995 $\pm$ 0,0001	0,305

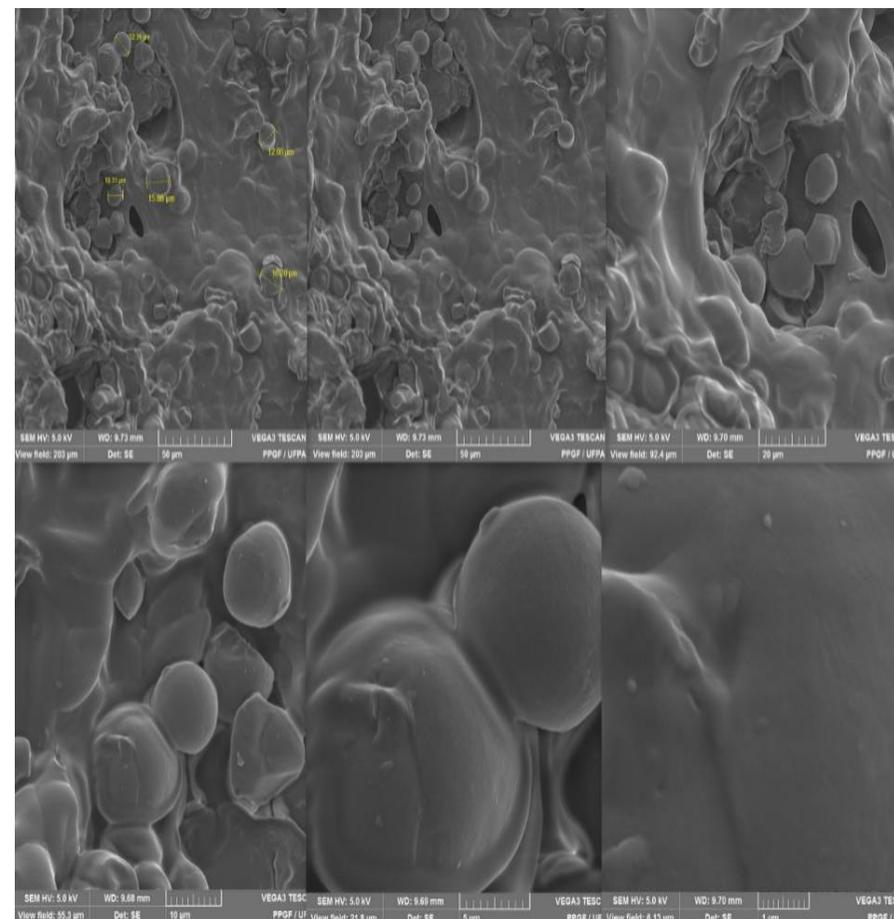
### 3.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

De acordo com a microscopia, observa-se mudança ocorrida em função do processo de impregnação, onde as partículas da farinha de mandioca apresentam caráter homogêneo, com suas partículas apresentando estrutura esférica em quase sua totalidade. Pequenas rugosidades são visualizadas em suas estruturas, o que pode vir a favorecer a impregnação de carotenoides em sua superfície. As Figuras 13 e 14 apresentam a microscopia aplicada nas amostras de farinha de mandioca antes e após a impregnação supercrítica.



**Figura 13.** Microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 antes do processo de impregnação supercrítica

**Fonte:** Autor



**Figura 14.** Microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 após o processo de impregnação supercrítica

**Fonte:** Autor

As partículas de farinha de mandioca apresentaram estrutura esférica e rugosa em sua maioria. Correlacionando com a amostra de farinha de mandioca após o processo de impregnação, nota-se a presença de uma película lipídica envolvendo as partículas. Isto podendo ser confirmado devido ao fato das rugosidades presentes anteriormente estarem completamente preenchidas. Vale ressaltar a importância de investigar a estrutura interior da farinha de mandioca, pois, neste estudo, as microscopias eletrônicas empregadas atuaram apenas em caráter superficial, ilustrando o comportamento das partículas antes e após o processo de impregnação, onde esta análise entra como uma importante ferramenta para o estudo dessas características externas da matriz.

### 3.2 CARACTERÍSTICAS DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ

Neste estudo a torta do mesocarpo do dendê foi analisada quanto ao teor de lipídeos e concentração de carotenoides disponíveis para os processos de impregnação supercrítica. A Tabela 12 ilustra as características obtidas nas análises da torta do mesocarpo do dendê.

**Tabela 12.** Características físico-químicas do óleo da torta do mesocarpo do dendê

Parâmetros	Média
Lipídeos (%)	12,83 ± 0,15
Carotenoides Totais (µg/g)	5070,54 ± 58,45

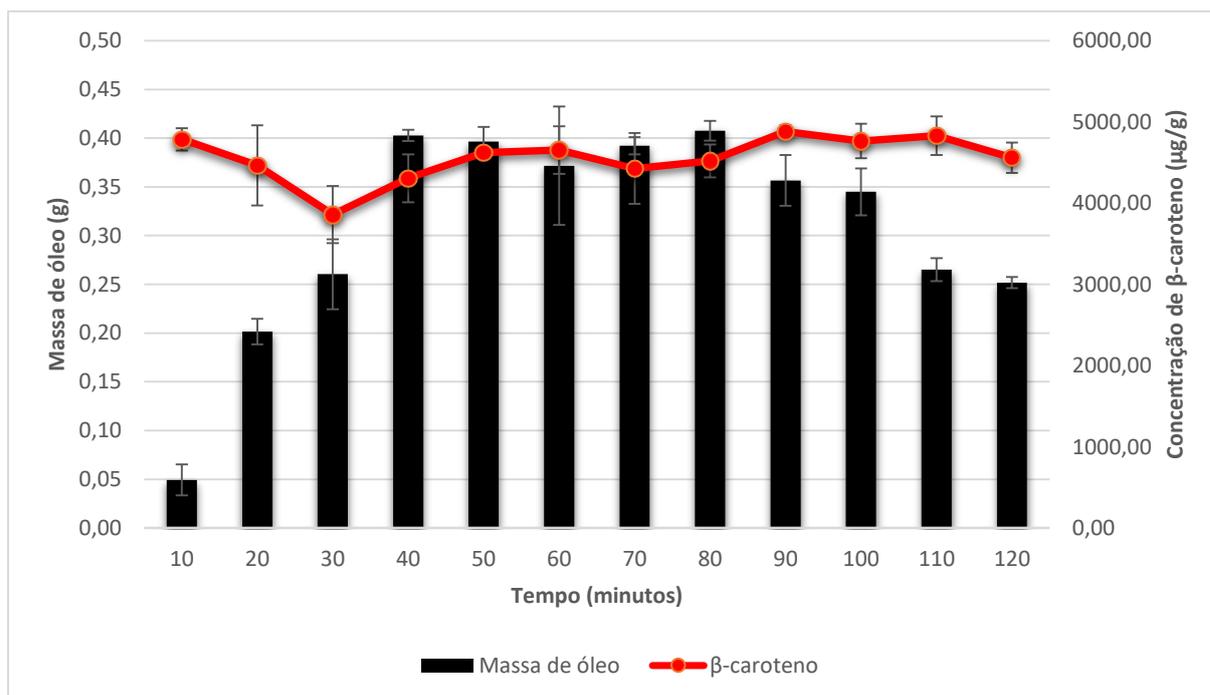
O teor de lipídeos encontrado na torta do mesocarpo do dendê indica que ainda existe uma quantidade considerável de óleo residual na torta resultante do processo de prensagem do mesocarpo do dendê. O valor encontrado é um pouco elevado quando comparado às demais pesquisas da literatura, onde Bomfim; Silva; Santos (2009) relatam um teor de lipídeos de 8,54%, assim como Abdalla et al (2008) relata a presença de 6,5% de óleo na TMD.

Em relação à concentração de carotenoides totais, o valor encontrado está um pouco abaixo quando comparado à pesquisa de Carmona et al (2015) que relataram uma concentração de 5566 µg/g de carotenoides na torta do mesocarpo do dendê residual, enquanto que neste estudo o valor encontrado foi de 5070 µg/g. Como os carotenoides são compostos muito susceptíveis a processos oxidativos, seja por luz, calor, oxigênio ou enzimas, o resultado

encontrado está dentro do esperado, indicando que a torta do mesocarpo do dendê residual é uma grande fonte de carotenoides.

### 3.3 EXTRAÇÃO EXAUSTIVA DA TORTA DO MESOCARPO DO DENDÊ

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos na extração supercrítica da torta do mesocarpo do dendê a 270 bar e 60°C.



**Figura 15.** Extração exaustiva da torta do mesocarpo do dendê

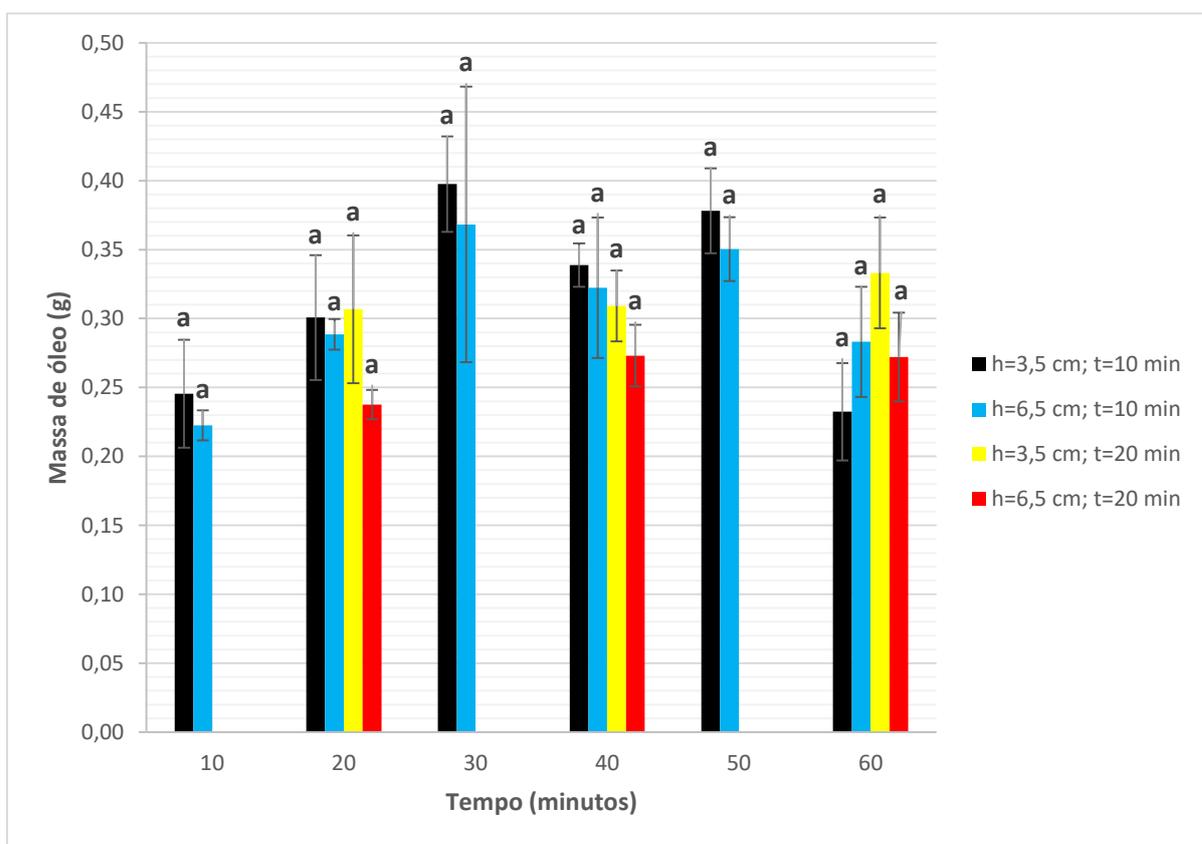
Em busca da zona ideal para a realização dos experimentos observou-se que a concentração de carotenoides de manteve na faixa de 4000-5000 μg de β-caroteno/g de óleo durante todo o experimento, corroborando com o fato de haver uma elevada disponibilidade de carotenoides no sistema. Em relação a massa de óleo disponível, nota-se que o máximo obtido na matriz foi um 0,4 g de óleo e que em processos que apliquem intervalos de tempo superiores a 120 minutos seriam insatisfatórios devido a diminuição da quantidade de óleo da torta do mesocarpo de dendê na aplicação do processo de impregnação.

Foi observado também que no intervalo de tempo de 40 a 80 minutos de experimento sob as condições aplicadas, os parâmetros analisados mantiveram-se constantes, ou seja, a faixa de tempo ideal para a realização dos experimentos de impregnação supercrítica.

### 3.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS IMPREGNADOS

#### 3.4.1 Massa de óleo impregnado

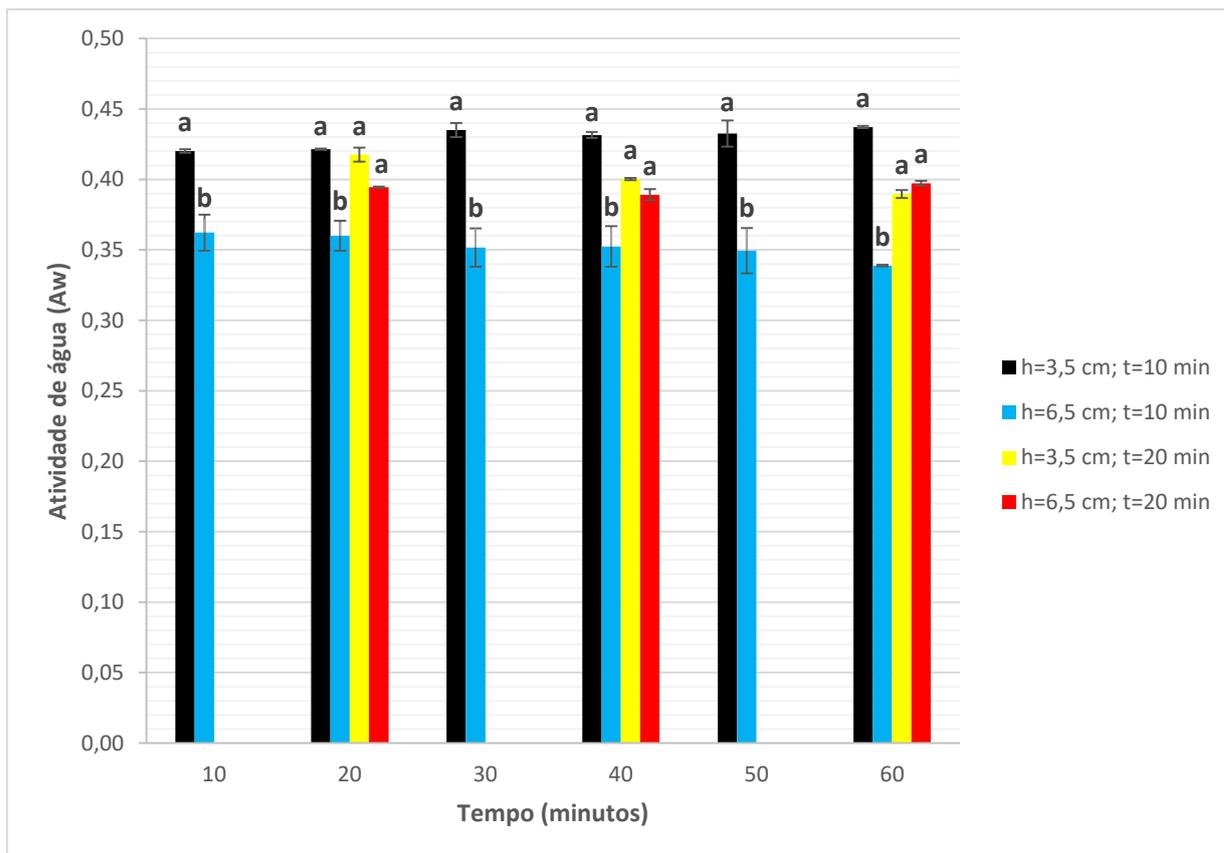
Do ponto de vista de massa de óleo impregnado (Figura 16), através do tratamento estatístico aplicado não foi observado diferença significativa entre os Ensaio. Nota-se que a massa de óleo do Ensaio 1 e 2, em 30 minutos foi o que apresentou uma maior quantidade de óleo impregnado na farinha de mandioca, no valor de aproximadamente 0,40 g, porém, sem diferença significativa em relação aos demais experimentos, com base no teste de Tukey.



**Figura 16.** Massa de óleo impregnado na farinha de mandioca após a impregnação supercrítica

#### 3.4.2 Atividade de água do produto

A análise da atividade de água realizada no produto final impregnado apresentou valores satisfatórios do ponto de vista de estabilidade e vida de prateleira. A Figura 17 ilustra o comportamento da atividade de água da farinha após os experimentos de impregnação supercrítica.

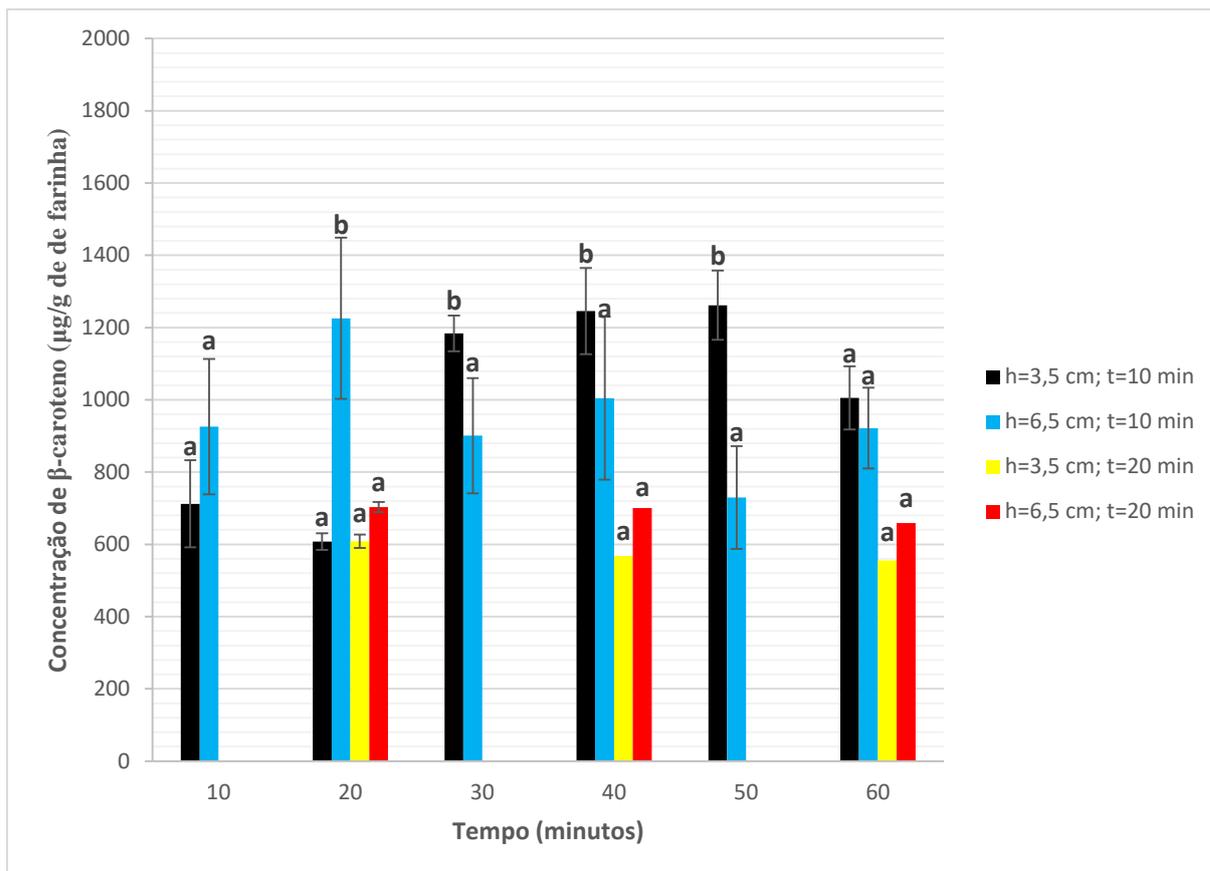


**Figura 17.** Atividade de água da farinha de mandioca após a impregnação supercrítica

Aplicando o tratamento estatístico nos dados obtidos pode-se afirmar que apenas o Ensaio 2 apresentou diferença significativa comparado aos demais ensaios, no entanto, todas as amostras permaneceram dentro do limite proposto por Chisté et al (2006), que corrobora com o fato de farinhas apresentarem um nível máximo de atividade de água no valor de 0,6. Resultados superiores a estes são um indicativo de uma má estabilidade da farinha frente às reações químicas, oxidativas e de crescimento microbiano que possam vir a ocorrer.

### 3.4.3 Concentração de $\beta$ -caroteno impregnado

Foi observado através das comparação das médias de cada experimento que a variável “altura do leito” apresentou diferença significativa apenas nos experimentos com tempo de impregnação de 10 minutos, nos intervalos de tempo de 20 a 50 minutos de impregnação, período no qual ocorreu maior oscilação do processo. Nos experimentos com 20 minutos de impregnação todos os ensaios apresentaram estabilidade e resultados iguais estatisticamente segundo o teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro (Figura 18).



**Figura 18.** Concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado na farinha de mandioca após a impregnação supercrítica

Para o cálculo da concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado foi utilizado um coeficiente de extinção no valor de 1655 obtido experimentalmente através de uma curva padrão. A principal diferença na concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado foi observada quando comparou-se os tempos de impregnação, onde a média de impregnação no tempo de 10 minutos (ensaios 1 e 2) atingiu um valor de 1003,00  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno/g de farinha para uma altura de leito de 3,5 cm e 951,35  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno/g de farinha para uma altura de leito de 6,5 cm, diferindo significativamente em relação aos ensaios 3 e 4, onde aplicou-se um tempo maior de impregnação (20 minutos), obtendo-se concentrações de  $\beta$ -caroteno impregnado/g de farinha nos valores médios de 577,00  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno/g de farinha para uma altura de leito de 3,5 cm e 688,00  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno/g de farinha para uma altura de leito de 6,5 cm.

Um declínio na concentração de  $\beta$ -caroteno pode ser observado com o aumento do tempo de impregnação. Tal comportamento pode ser justificado pelo fato de ao mesmo tempo que o dióxido de carbono supercrítico atua como um agente transportador do carotenoide para

a farinha, o mesmo apresenta um caráter extrativo, pois, não há um gradiente de pressão entre os sistemas de extração e impregnação, ou seja, não há uma tendência de direção para o transporte do  $\beta$ -caroteno. Logo, quanto maior o tempo de impregnação, maior será a tendência a uma diminuição da concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado.

Segundo a Anvisa (2005) a ingestão diária recomendada de carotenoides é de 600 RE, logo, como 1  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno equivale a 0,167  $\mu\text{g}$  de RE pode-se concluir que as farinhas com tempo de impregnação de 20 minutos (ensaio 3 e 4) podem ser consumidas após a impregnação em maiores quantidades por apresentaram uma menor concentração de  $\beta$ -caroteno.

Segundo o limite máximo de ingestão diária (5010 RE) estabelecido por Dimitrov (2015) o consumo permitido das farinhas do ensaio 3 e 4 são de aproximadamente 52g e 43g, respectivamente, e para as farinhas do ensaio 1 e 2 são de aproximadamente 30g e 31g, respectivamente, levando-se sempre em consideração os limites de ingestão diária, onde consumos superiores a 5010 RE podem causar efeitos adversos a saúde (BRASIL, 2008).

A utilização das farinhas impregnadas como subprodutos da farinha de mandioca também se faz possível, onde a aplicação de tratamentos térmicos favorecerá a uma ingestão de maiores quantidades da farinha, pois, conseqüentemente, haverá uma diminuição da concentração de carotenoides do produto final.

### 3.5 BALANÇO DE MASSA GLOBAL DO SISTEMA

Sabendo-se que a disponibilidade do sistema é de 5070,54  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno/g de óleo, calculou-se a concentração total de  $\beta$ -caroteno impregnado na farinha, a concentração obtida na etapa de despressurização (coletor), a perda para o sistema, assim como a concentração disponível na torta do mesocarpo do dendê ainda não solubilizada no  $\text{CO}_2$  supercrítico (Tabela 13).

**Tabela 13.** Balanço de massa global do sistema

<b>Ensaio</b>	<b>Total</b> ( $\mu\text{g}$ de $\beta$ -caroteno/g de óleo)	<b>Impregnado</b> ( $\mu\text{g}$ de $\beta$ -caroteno/g de farinha)	<b>Coletor</b> ( $\mu\text{g}$ de $\beta$ -caroteno/g de óleo)	<b>Linha + torta do mesocarpo do dendê</b>
1	5070,54 $\pm$ 58,45	1145,00 $\pm$ 361,62 <sup>a</sup>	1254,73 $\pm$ 167,54	2670,810
2	5070,54 $\pm$ 58,45	1277,06 $\pm$ 283,47 <sup>a</sup>	1731,87 $\pm$ 66,80	2061,609
3	5070,54 $\pm$ 58,45	609,00 $\pm$ 26,51 <sup>b</sup>	3097,51 $\pm$ 70,18	1364,029
4	5070,54 $\pm$ 58,45	767,00 $\pm$ 15,27 <sup>c</sup>	3570,38 $\pm$ 266,07	733,160

\*Médias seguidas de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste de Tukey.

## 4 CONCLUSÃO

Observou-se que o  $\beta$ -caroteno é um notável corante natural, onde a amostra analisada apresentou uma elevada variação de cor, principalmente nas variáveis Chroma e cromaticidade b, com a farinha apresentando uma grande tendência ao aspecto brilhoso e tom amarelado.

Fisicamente a farinha de mandioca após a impregnação apresentou uma fina película lipídica em seu exterior de acordo com a microscopia eletrônica de varredura aplicada, no entanto, esta análise atua apenas em caráter superficial. Análises mais aprofundadas do interior da partícula seriam interessantes visando avaliar o comportamento do  $\beta$ -caroteno no interior da matriz.

A farinha de mandioca apresentou-se como uma grande fonte de amido e uma elevada tendência para a impregnação de  $\beta$ -caroteno em suas estruturas, principalmente nos experimentos com um intervalo de tempo de impregnação de 10 minutos, caracterizando-a como um alimento funcional.

As farinhas de mandioca enriquecidas a um intervalo de tempo de 20 minutos apresentaram um menor nível de impregnação em relação aos experimentos com tempos de impregnação de 10 minutos. Contudo, as farinhas impregnadas em intervalos de tempo de 20 minutos dispuseram de uma menor concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado, podendo ser consumidas em maiores quantidades, todavia, respeitando os níveis de ingestão diária recomendada exigidos pela legislação.

Efetuada a comparação das médias de concentração de  $\beta$ -caroteno impregnado, foi observado que a variável “altura do leito” não apresentou diferença significativa entre os experimentos realizados.

A massa de óleo e atividade de água dos produtos impregnados se mantiveram dentro do esperado, garantindo um bom aspecto físico e visual da farinha, assim como uma tendência a uma boa estabilidade e vida de prateleira do produto final.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Alegações de propriedade funcional aprovadas**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 19 Out. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8999-1-0%5D.PDF>>. Acesso em: 13 de Dez. de 2014.

ÁLVARES, V. S. Manual de classificação da farinha de mandioca. Disponível em <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/114986/1/25084.pdf>. 2014

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

BETORET, E.; BETORET, N.; VIDAL, D.; FITO, P. Functional foods development: Trends and Technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 498–508, 2011.

BHAGAVATHY, S.; SUMATHI, P. Evaluation of antigenotoxic effects of carotenoids from green algae *Chlorococcum humicola* using human lymphocytes. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 2, n. 2, p. 109-117, 2012.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 52, de 7 de novembro de 2011. Regulamento técnico da farinha de mandioca. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 18–20, 8 nov. 2011.

CARMONA, P. A. O; GHISELLI, G.; OLIVEIRA, M. E. C.; FRANÇA, L. F. de; MENDONÇA, S. **Qualidade do extrato de carotenoides obtido a partir de fibras da prensagem de dendê híbrido BRS-Manicoré (*Elaeis spp.*) com dióxido de carbono supercrítico**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2015.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Farinhas e derivados. In: CEREDA, M. P; VILPOUX, O. F. **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, v. 3, p. 577-620, 2003.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; JÚNIOR RAMOA, A. G. A. Estudo das propriedades físico-químicas e microbiológicas no processamento da farinha de mandioca do grupo d'água. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 265-269, 2007.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; JÚNIOR RAMOA, A. G. A. Qualidade da farinha de mandioca do grupo seca. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 861-864, 2006.

CHOO, YM Palm Oil carotenóides. **1994. Food and Nutrition Bulletin**, v. 15 no. 2, pp 130-137.

DANH, L. T.; MAMMUCARI, R.; TRUONG, R.; FOSTER, N. Response surface method applied to supercritical carbon dioxide extraction of *Vetiveria zizanioides* essential oil. **Chemical Engineering Journal**, 155, 617-626, 2009.

FAO - **Food and agriculture organization of the United Nations**. FAOSTAT: production oilcrops 2012. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor> Acesso em: 11 de dez. 2015.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, p.35-47, 2000.

LANE-EYNON **Comparação entre os métodos de Lane-Eynon e polarimétrico para determinação de amido em farinha de mandioca**. Disponível em: [https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiK3-nwi6DJAhUSrpAKHUVYDKwQFggpMAI&url=http%3A%2F%2Fses.sp.bvs.br%2Flildb%2Fdocsonline%2Fget.php%3Fid%3D1122&usg=AFQjCNGwSEmXqh\\_8-rThwMvmQtxCisNq0A&sig2=7SH6FKdhLlXRxumLA3O7Jg](https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiK3-nwi6DJAhUSrpAKHUVYDKwQFggpMAI&url=http%3A%2F%2Fses.sp.bvs.br%2Flildb%2Fdocsonline%2Fget.php%3Fid%3D1122&usg=AFQjCNGwSEmXqh_8-rThwMvmQtxCisNq0A&sig2=7SH6FKdhLlXRxumLA3O7Jg) 2009.

MOHSENIN, N, N. Physical properties of plant and animal material. **Structure, Physical characteristics and breach science publishes**, p. 73-75, 1970.

PENNINGTON, J. A. T. Food composition databases for bioactive food components. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, n. 4, p. 419-434, 2002.

PINTO, M. S. **Compostos bioativos de cultivares brasileiras de morango (*Fragaria x ananassa* Duch.)** 138 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington DC: ILSI Press, 2001.

SIRÓ, I.; KÁPOLNA, E.; KÁPOLNA, B.; LUGASI, A.; **Functional food**. Product development, marketing and consumer acceptance: a review. 2008.

SOUZA, J. M. L.; NEGREIROS, J. R. S.; ÁLVARES, V. S.; LEITE, F. M. N.; SOUZA, M. L.; REIS, F. S.; FELISBERTO, F. A. V. **Caracterização físico-química de farinhas de mandioca oriundas do município de Cruzeiro do Sul – Acre**. Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias, v. 14, n. 1, p. 43-49, 2008.

SUÁREZ-JACOBO, A.; RÜFER, C. E.; GERVILLA, R.; GUAMIS, B.; ROIGSAGUÉS, A. X.; SALDO, J. Influence of ultra-high pressure homogenisation on antioxidant capacity, polyphenol and vitamin content of clear apple juice. **Food Chemistry**, v. 127, p. 447–454, 2011.

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