

Atualidades sobre a química e a utilização do urucum (*Bixa orellana* L.)

Bogdan Demczuk Jr ^{1,*}, Rosemary Hoffmann Ribani ²

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão - PR

² Universidade Federal do Paraná – Curitiba - PR

* bdjunior@utfpr.edu.br

Resumo: A cor dos alimentos é o primeiro atributo avaliado pelo consumidor. Por isso, há a preocupação da indústria de alimentos em adicionar corantes aos produtos para torná-los mais atraentes. Entre os corantes utilizados na indústria de alimentos, o urucum é uma das matérias-primas da qual pode-se obter diversos tipos de pigmentos naturais. O corante de urucum é extraído da camada externa das sementes de *Bixa orellana* L. por imersão em solução alcalina, óleo vegetal ou solventes orgânicos. Além das preparações comerciais, mais da metade das sementes de urucum produzidas no Brasil são utilizadas no preparo do colorífico, a partir da mistura do pigmento ou da semente triturada com farinha de milho, óleo vegetal e sal. Além do principal pigmento do urucum, o carotenoide bixina, suas sementes possuem outros componentes, como o geranylgeraniol, que apresenta importantes propriedades farmacológicas. A variabilidade do corante de urucum pode ser influenciada por condições de pós-colheita, processamento e emprego de diferentes cultivares na sua fabricação. Após a industrialização do urucum, são gerados em média 96% de resíduos, que depois de secos e triturados podem ser reutilizados. Já durante a análise do pigmento presente em alimentos, as técnicas de preparo, separação e quantificação requerem, na maioria das vezes, o uso de padrões com alta pureza e estabilidade.

Palavras-chave: *Bixa orellana*; bixina; CLAE; estabilidade; subproduto.

Updates on chemistry and use of annatto (*Bixa orellana* L.): Food color is the first attribute evaluated by the consumer. Therefore, the food industry is concerned about the use of colorants in food materials to make them more attractive. Between the colorants used by the food industry, annatto is a raw material that allows the obtaining a large amount of natural pigments. The annatto dye is extracted from the outer layer of *Bixa orellana* L. seeds by immersion in alkaline solution, vegetable oil or organic solvents. In addition to the commercial preparations, a large amount of brazilian annatto seeds is used to prepare “colorífico”, a spice obtained from the mixture of pigment or grinded seeds with corn flour, vegetable oil and salt. Besides the bixin carotenoid, the seeds presents other components such as geranylgeraniol, with important pharmacological properties. The annatto seeds variability are influenced by conditions of post-harvest processing and the different cultivars used in industry. After the annatto processing, about 96% of waste are generated, which after dried and milled remain appropriate for reuse. During de pigment analysis in foodstuffs, the preparation techniques, the compounds separation and quantification requires, the use of standards with high purity and stability.

Keywords: *Bixa Orellana*; bixin; HPLC; stability; by-product.

Recebido: 15 de Junho de 2014; aceito: 07 de Janeiro de 2015, publicado: 24 de Março de 2015.

DOI: 10.14685/rebrapa.v6i1.144

INTRODUÇÃO

Quase 90% das percepções dos sentidos do ser humano acontecem através da visão. A luz, sob

diferentes comprimentos de onda, quando penetra nos olhos provoca estímulos no cérebro e produz as distinções de cor (ANGELUCCI,

1988). A cor desempenha um papel na escolha dos alimentos através da influência nas percepções de sabor, preferência, satisfação e aceitabilidade, interferindo em julgamentos de intensidade e identificação de sabor (CLYDESDALE, 1993).

Apesar de subjetiva, a aceitação de um produto alimentício pelo consumidor está diretamente ligada com a cor, sendo este o primeiro atributo a ser avaliado. Por isso, existe a preocupação das indústrias de alimentos em adicionar corantes aos produtos como forma de restituir a cor original perdida durante o processamento, tornar um alimento mais atraente, relacionando a cor a outras características como sabor e aroma, conferir cor a alimentos incolores ou somente reforçar cores existentes (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

Os corantes disponíveis para utilização em alimentos podem ser divididos em dois grupos, os artificiais e os naturais. Apesar dos corantes artificiais serem mais baratos e possuírem maior estabilidade, existe uma tendência de substituição de aditivos sintéticos em geral, pelos ingredientes naturais. Além da tendência de consumo, também existe a atribuição de propriedades funcionais a alguns desses corantes naturais (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002; ZOU; AKOH, 2015).

A denominação “natural” não significa necessariamente que o produto é bom ou saudável. Os corantes naturais, da mesma forma que os artificiais, necessitam de especificação de pureza, de restrição de uso do estabelecimento de quantidades máximas permitidas pelos órgãos competentes (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Food and Drug Administration e Comunidade Europeia). A substituição do uso dos corantes sintéticos pelos naturais, apesar de tratar-se de uma tendência, nem sempre ocorre e requer desenvolvimento de tecnologias e métodos de extração que garantam suas propriedades, além de métodos analíticos confiáveis para determinação (SCOTTER, 2011).

No Brasil, uma das principais matérias-primas utilizadas na produção de corantes naturais é o urucum. O pigmento do urucum é extraído da

camada externa das sementes da planta de *Bixa orellana* L. sendo fonte do carotenoide bixina (STRINGHETA; SILVA, 2008).

A bixina é indexada no Colour Index, um órgão internacional de nomenclatura de corantes, como CI n°75120, mas a denominação mais conhecida é da Comunidade Europeia, como ECC n°E160b (MARMION, 1991; OLIVEIRA, 2005).

O objetivo deste trabalho de revisão de literatura foi abordar os principais aspectos relacionados ao urucum utilizado como corante natural em alimentos, desde as características da espécie, cultivo, colheita, pós-colheita e as principais técnicas de processamento, até as características químicas e métodos de análise dos pigmentos. Também foi comentado sobre alguns estudos recentes envolvendo componentes minoritários, que apresentam potencial de utilização, apesar de pouco conhecidos, e as alternativas de reaproveitamento do principal resíduo da produção do corante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o corante natural de urucum utilizado na indústria de alimentos. Para a pesquisa, foram utilizadas as bases de dados Scielo e Science Direct. Também foi utilizada a Biblioteca Digital da UNICAMP, Biblioteca do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), além de anais de congressos e simpósios da área de alimentos e específicos sobre a cadeia produtiva do urucum. Foram utilizadas palavras-chave em inglês e português, entre elas: *Bixa orellana*, annatto, urucum, bixina, bixin, carotenoids, geranylgeraniol, HPLC, chromatographic standard e byproducts. Algumas informações foram atualizadas em novembro de 2014.

O artigo foi estruturado em uma sequência lógica que abordou inicialmente o urucum, seu principal corante, a bixina e os outros componentes encontrados na semente. Em seguida, foram tratados dos principais métodos analíticos para determinação da bixina, as técnicas de processamento das sementes e do resíduo da industrialização.

O urucum

O urucuzeiro é originário da América Tropical, pertence à família *Bixaceae* com o nome botânico de *Bixa orellana* L. (GOUVEIA; MOURA; MEDEIROS, 2000). Dependendo da região de cultivo e da idade da planta, apresenta-se como um arbusto perene grande ou como uma árvore pequena, variando de 2 a 5 metros de altura. A planta exibe grande variabilidade de coloração, com caule, frutos verdes e flores brancas ou caule vermelho, flores rosas e frutos vermelho-escuro (Figura 1) (INGRAM; FRANCIS, 1969).

Os frutos são do tipo cápsula ou cachopa, ovoides ou globosos, com 2 a 3 carpelos que variam de 3 a 4 cm de comprimento e 3 a 4,5 cm de diâmetro. Externamente, são revestidos por espinhos moles e possuem coloração variável entre o verde, vermelho-pálido e roxo. No interior, estão normalmente divididos em duas valvas com um conteúdo de grãos que varia de 10 a 50 (Figura 1) (INGRAM; FRANCIS, 1969; PRESTON; RICKARD, 1980).

Os grãos são arredondados, revestidos por uma camada pastosa de coloração avermelhada, os quais tornam-se secos, duros e de coloração escura com o amadurecimento (Figura 2). Apresentam diâmetro médio de 0,4 cm. A bixina é o pigmento presente em maior concentração nos grãos, representando mais de 80% dos carotenoides totais do urucum, lipossolúvel e sujeita à extração com alguns solventes orgânicos. (FRANCO *et al.*, 2002).

De acordo com Franco *et al.* (2008), o urucuzeiro floresce, frutifica e matura durante, praticamente, todo o ano. No Paraná, em condições normais de clima, a primeira floração é mais intensa entre os meses de fevereiro e março, cuja colheita principal ocorre de junho a julho. A segunda floração ocorre nos meses de julho e agosto com colheita em novembro e dezembro, sendo ambas as colheitas executadas geralmente de forma manual, já que a maior parte da produção do urucum é proveniente da agricultura familiar.

As cápsulas devem ser colhidas apenas quando estiverem maduras e secas, pois o elevado percentual de umidade dos grãos contribui para o crescimento de micro-organismos. Os frutos

colhidos permanecem no campo por um curto período de tempo, no espaço conhecido como entrelinhas das plantas e no caso de chuva, são recolhidos em local coberto (FRANCO *et al.*, 2002).

A)



B)



C)



D)



Figura 1- A) Planta de urucuzeiro; B) Floração de urucuzeiro; C) Frutos de urucuzeiro; D) Sementes de urucuzeiro. Fonte: FRANCO *et al.*, (2002).



Figura 2- Frutos de urucuzeiro em maturação plena.

O descachopamento, operação conhecida como a separação das sementes das cachopas, pode ser efetuado manual ou mecanicamente, sendo que este último é o mais indicado, por apresentar menores perdas de corante. A secagem consiste no recolhimento dos grãos peneirados sobre lonas, em terreiros ou secadores de alvenaria durante aproximadamente um dia (FRANCO *et al.*, 2002).

Após o beneficiamento e principalmente durante o armazenamento, observa-se que a diminuição do teor de corante está associada a alguns fatores, tais como teor de umidade, atividade de água dos grãos, temperaturas elevadas, exposição ao ar e umidade relativa do ambiente, conforme citado por Corrêa *et al.* (1991).

No Brasil, a cultura do urucum ainda não dispõe de variedades, mas da denominação de cultivares. Os principais tipos cultivados de interesse para as principais regiões produtoras são: Peruana Paulista (São Paulo), Bico de Pato (Bahia), Piave Vermelha (Pará), Piave Vermelha Grande, Bico de Calango, Verde Amarela, entre outros cultivados nas demais regiões do país (REBOUÇAS; SÃO JOSÉ, 1996).

A cultivar Piave, se plantada no Nordeste brasileiro, produz grãos com teor de bixina em torno de 1,75% (FRANCO *et al.*, 2002). Em contrapartida, em solo paranaense e lavouras adequadamente conduzidas, a cultivar Piave produz grãos com até 6% de teor de bixina (FRANCO *et al.*, 2008).

No Sul do Brasil, o estado do Paraná é o maior produtor de urucum da região. A cultura paranaense, que teve início na década de 1980, está concentrada nos municípios de Paranacity e Cruzeiro do Sul, na região Noroeste (RÜCKER; MORSBACH, 1996; FRANCO *et al.*, 2008). De acordo com um levantamento realizado pela Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Estado do Paraná, são verificadas oscilações tanto na produção estadual quanto no preço pago ao agricultor (Tabela 1).

Tabela 1 – Produção, área e valor do Urucum no Paraná, de 2005 a 2010.

Ano	Produção (Kg)	Área (Ha)	Valor (R\$)	
			Total	Kg
2005	2.763.844	1.099,0	3.786.466,28	1,37
2006	1.261.680	1.092,5	2.371.958,40	1,88
2007	1.171.844	1.052,3	2.542.901,48	2,17
2008	1.142.138	1.042,9	2.969.558,80	2,60
2009	1.340.350	1.155,2	3.699.366,00	2,76
2010	1.467.019	1.279,8	3.828.919,59	2,61

Fonte: PARANÁ, 2012.

Para efeitos comerciais, consideram-se como parâmetros de qualidade a umidade das sementes, o teor de bixina, o odor típico, a presença de impurezas, material estranho e mofo (FRANCO *et al.*, 2008). Na Tabela 2 é apresentada uma classificação das sementes, de acordo com os atributos de qualidade, proposta por Franco *et al.* (2002).

O teor de pigmentos presentes nas sementes de urucum oscila de acordo com a variedade da cultura, do solo, do clima e dos tratamentos culturais, podendo ser encontradas sementes com menos de 1% e outras até com 6% de bixina (CARVALHO; HEIN, 1989).

Mazzani, Marin e Segovia (2000) analisaram dez cultivares diferentes de urucum em uma coleção na Venezuela e verificaram que a procedência das plantas analisadas foi responsável pela diferença entre elas. Carvalho *et al.* (2010) explica que os resultados obtidos em estudos comparativos fornecem informações

que podem ser utilizadas em trabalhos que buscam o melhoramento genético a partir da combinação de plantas com as características adequadas a cada finalidade (CARVALHO *et al.*, 2010).

Tabela 2 – Classificação comercial das sementes de urucum.

Fatores de qualidade	Classe		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Umidade	≤10%	10% a 14%	>14%
Bixina	>2,5%	2% a 2,5%	<1,8%
Impurezas	<5%	<5%	>5%
Materiais estranhos	Ausência	Ausência	Presença

Fonte: FRANCO *et al.* (2002).

Entretanto, as dificuldades na comparação entre os resultados do teor de bixina de diferentes procedências e variedades podem estar relacionadas à falta de uniformidade dos métodos de análise. As metodologias usadas variam desde a utilização de diferentes soluções para extração dos pigmentos até o uso inadequado de coeficientes de absorção para quantificação (CARVALHO *et al.*, 2010).

Bixina

A bixina é o corante do urucum responsável pelas tonalidades que variam do amarelo ao vermelho (C₂₅H₃₀O₄), um diapo-carotenoide, representado pela parte central da molécula de um carotenoide, sem os anéis terminais característicos da maioria dos compostos desta classe (Figura 3) (STRINGHETA; SILVA, 2008).

A bixina apresenta a particularidade dentre os carotenoides por ser encontrada naturalmente na configuração *cis* e por possuir em sua molécula dois grupos carboxílicos, sendo um deles um éster metílico. Esta característica confere lipossolubilidade à molécula. Se ocorrer a hidrólise alcalina do agrupamento metílico,

obtem-se o sal hidrossolúvel da norbixina (SILVA, 2007).

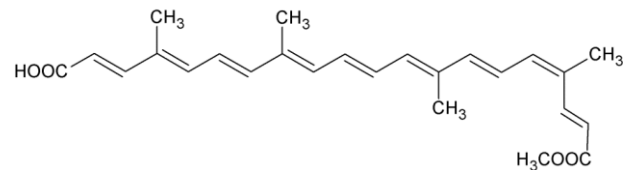


Figura 3- Estrutura química da bixina.

Fonte: STRINGHETA; SILVA (2008).

O extrato de urucum tem uma estabilidade considerável à oxidação pelo oxigênio em meio anidro, mas uma resistência mais baixa aos efeitos da luminosidade. Uma forma de garantir a estabilidade do corante sob a incidência luminosa é a adição de antioxidantes, conforme sugeriram Najjar, Bobbio e Bobbio (1988). Kiokias e Gordon (2003), investigaram as propriedades antioxidantes dos carotenoides de urucum em emulsões oleosas comestíveis. Os autores também pesquisaram a sinergia entre os pigmentos e outros antioxidantes naturais adicionados às emulsões e verificaram que a norbixina apresentou efeito sinérgico com tocoferóis e ácido ascórbico, retardando a deterioração oxidativa dos lipídios.

Ao analisarem extratos de urucum obtidos com solventes de diferentes polaridades (água, etanol/água, etanol, etanol/acetato de etila e acetato de etila), Chisté, Benassi e Mercadante (2011) encontraram uma correlação positiva entre os teores de bixina e parâmetros de cor (L* e C*) dos extratos. Os autores ainda verificaram correlação entre teores de bixina e atividade antioxidante *in vitro*, determinada pelos métodos de ABTS e porcentagem de proteção contra o oxigênio singlete. O extrato obtido com solução etanol/acetato de etila apresentou os maiores níveis de atividade antioxidante e a maior porcentagem de proteção contra a ação do oxigênio singlete. E por outro lado, os solventes acetato de etila e solução etanol/água foram os menos efetivos para extração de compostos fenólicos e bixina, respectivamente.

Cardarelli, Benassi e Mercadante (2008), estudaram extratos de urucum obtidos com diferentes solventes (metanol, etanol,

metanol/água, etanol/água, acetato de etila e hexano). As autoras verificaram correlação positiva entre o teor de bixina e a coloração vermelha. Também foram avaliadas as propriedades antioxidantes dos extratos pelo método de ABTS e foi observada correlação com os teores de compostos fenólicos totais, medidos pelo método de Folin-Ciocalteu. Apesar do estudo apontar os melhores resultados com o uso de solventes de média polaridade, como o metanol, deve ser considerado o potencial tóxico do solvente ao se tratar da aplicação em alimentos ou cosméticos.

Outros componentes

Juntamente com os carotenoides, os compostos fenólicos são considerados importantes para a saúde humana, por serem responsáveis por algumas funções biológicas como a diminuição do risco de doenças inflamatórias, degenerativas e cardiovasculares (KRINSKY, 1994). Chisté *et al.* (2011) identificaram compostos fenólicos como hipoaletina e derivados de ácido cafeico em sementes de urucum.

Mas apesar de bastante difundidas na cultura popular, as propriedades medicinais da planta do urucuzeiro ainda são pouco estudadas. Desde a utilização pelos índios, como proteção contra queimaduras solares e repelente de insetos, existem relatos da utilização das partes da planta na forma de chá, maceradas ou como xarope, no tratamento de febre, queimaduras, como cicatrizante, diurético, antialérgico e até como antídoto antiofídico (MORAIS *et al.*, 2005; STRINGHETA; SILVA, 2008).

Algumas pesquisas dão suporte científico para o uso popular do urucum, como o estudo conduzido por Coelho *et al.* (2003). Os autores verificaram que tinturas extraídas do caule, flor, folha, fruto e raiz de exemplares de urucum inibiram o desenvolvimento de algumas espécies de bactérias estudadas, entre elas: *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus sp* e *Salmonella sp*. Irobi, Moo-Young e Anderson (1996), verificaram atividade antimicrobiana de um extrato etanólico frente algumas bactérias gram positivas, como *Bacillus subtilis*,

Staphylococcus aureus e *Streptococcus faecalis*. Gonçalves, Alves Filho e Menezes (2005) constataram que o extrato hidroetanólico apresentou atividade antimicrobiana contra *Streptococcus pyrogens*, *Proteus mirabilis* e *Staphylococcus aureus*. E Majolo, Carvalho e Wiest (2013) concluíram que, entre as bactérias estudadas, a maior sensibilidade ao extrato de urucum foi verificada em *Enterococcus faecalis* e *Listeria monocytogenes*, enquanto que a enterobactéria *Escherichia coli* mostrou-se menos sensível.

Apesar da bixina ser o único componente do urucum que apresenta importância comercial, a planta possui vários compostos exóticos, a maioria recentemente identificada e alguns deles não são encontrados em nenhuma outra planta (VILAR *et al.*, 2014). Entre eles, o geranilgeraniol (Figura 4), é encontrado na parte externa da semente, sendo o óleo essencial da semente do urucum a fonte mais abundante deste componente, com teores próximos a 1% (COSTA; CHAVES, 2005; STRINGHETA; SILVA, 2008).

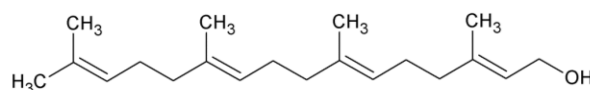


Figura 4- Estrutura química do geranilgeraniol.

Fonte: STRINGHETA; SILVA (2008).

De acordo com Jondiko e Pattenden (1989) e Silva *et al.* (2010), o geranilgeraniol é utilizado como um importante intermediário de biossínteses de substâncias como a vitamina K, de tocoferóis e tocotrienóis, de diversos hormônios e carotenoides.

Baseados na escassez de trabalhos tratando do geranilgeraniol em urucum, Silva *et al.* (2011) propuseram uma metodologia para extrair e avaliar a concentração deste composto em sementes produzidas no estado de São Paulo. No estudo, foram reportados valores que variaram de 0,32% a 1,38% de geranilgeraniol, apresentando uma correlação positiva com os teores de lipídios totais nas amostras.

Métodos de determinação da bixina

Método espectrofotométrico

Os primeiros métodos de análise de carotenoides em sementes de urucum baseavam-se em determinações espectrofotométricas (YABIKU; TAKAHASHI, 1991; CARVALHO; SILVA, MOREIRA, 1993).

Para o cálculo dos resultados, é necessária a utilização dos coeficientes de extinção ou absorvância. Dependendo do coeficiente utilizado, podem aparecer discrepâncias entre os resultados. Vários autores já publicaram coeficientes de extinção para bixina e norbixina e são verificadas diferenças significativas entre eles e os resultados encontrados (STRINGHETA; SILVA, 2008).

Apesar de ser um método rápido e barato, no caso da utilização da espectrofotometria para determinação da bixina, existe o inconveniente de que os isômeros apresentam comprimentos de onda próximos aos do carotenoide original. Isto dificulta a verificação de sua presença apenas através da leitura dos carotenoides totais (RIOS, 2004). Por este motivo, é recomendada a utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para separação dos compostos.

Cromatografia líquida de alta eficiência

Além da vantagem da separação dos isômeros, os métodos cromatográficos por CLAE permitem o monitoramento da análise simultaneamente, em diferentes comprimentos de onda, com o uso de pequenas alíquotas de amostras (STRINGHETA; SILVA, 2008).

Diversos autores propõem metodologias para detectar, separar e quantificar pigmentos de urucum em alimentos (GLÓRIA; VALE; BOBBIO, 1995; MERCADANTE; PFANDER, 2001; TOCCHINI; MERCADANTE, 2001; RIOS, 2004; RIOS; MERCADANTE, 2004; MONTENEGRO *et al.*, 2004; CARDARELLI; BENASSI; MERCADANTE, 2008; STRINGHETA; SILVA, 2008). A escolha do método de extração do corante da matriz alimentícia, ou da detecção, separação e quantificação do pigmento dependem da

composição e da complexidade da matriz alimentícia, além do tempo e do custo para cada método (RIOS, 2004; STRINGHETA; SILVA, 2008).

Ao pesquisarem o teor de bixina por CLAE em coloríficos, Tocchini e Mercadante (2001) utilizaram um método de extração do pigmento que consiste em extrações sucessivas de cerca de 0,3 g de amostra em metanol e acetona (50 mL), em ultra-som, antes da injeção no cromatógrafo. As autoras separaram os carotenoides em um cromatógrafo a líquido de alta eficiência com fase móvel composta de acetonitrila:ácido acético 2% (65:35), volume de injeção de 20 μ L, fluxo de 1 mL.min⁻¹, coluna C18 150 mm x 4,6 mm e detector de arranjo de diodos operando a 470 nm. O método proposto foi considerado preciso, exato e prático.

A CLAE também pode ser utilizada em análises das sementes de urucum. Silva *et al.* (2010) validaram uma metodologia para determinação de bixina e norbixina em urucum, que consiste na pesagem de 10 grãos inteiros (cerca de 0,28 g) seguida de extrações sequenciais do pigmento utilizando 10 mL de clorofórmio em banho ultra-som até completar um balão volumétrico de 250 mL seguido de secagem de uma alíquota de volume conhecido do extrato sob N₂ para diluição em fase móvel composta por acetonitrila:metanol:clorofórmio:ácido acético 6% (60:20:10:10) antes da injeção no cromatógrafo a líquido. Os autores sugerem ainda como condições cromatográficas uma vazão de 1 mL min⁻¹, coluna de 250 mm x 4 mm e 5 μ m e monitoramento a 460 nm. O tempo de análise foi estabelecido em 6 minutos e o método apresentou exatidão.

Padrão cromatográfico

A maior dificuldade nas análises de carotenoides por CLAE é obter e manter padrões puros. Os carotenoides altamente insaturados são suscetíveis à isomerização e oxidação. Mesmo com poucos padrões de carotenoides disponíveis comercialmente (alfa-caroteno, beta-caroteno e licopeno, por exemplo), eles são caros, principalmente se há necessidade de importação. Portanto, é útil para um laboratório de análise de carotenoides o

desenvolvimento e a prática de isolar e manter seus próprios padrões, inclusive aqueles que não podem ser obtidos comercialmente (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2002).

Quando um laboratório adquire um padrão comercial, isso pode acontecer vários meses após ele ter sido produzido e o tempo entre a produção do padrão e a sua compra. Tal situação pode trazer diferenças na pureza verificada. E ainda, as condições de armazenamento recomendadas demonstram a variabilidade de acordo com diferentes fornecedores, como é o caso da temperatura de estocagem indicada pelo fornecedor, que pode variar de temperaturas negativas até a temperatura ambiente (AVRAMIDES, 2005).

Processamento das sementes de urucum

De acordo com Preston e Rickard (1980) e Carvalho (1999), existem três processos comerciais para extração do pigmento dos grãos de urucum. A mais utilizada é a extração por imersão em solução alcalina, e em seguida a extração por imersão em óleo vegetal e em solventes orgânicos. Além das preparações comerciais utilizadas como corantes, mais da metade das sementes de urucum produzidas no Brasil são usadas para o preparo de uma especiaria conhecida como colorífico, totalmente consumida no mercado nacional. O colorífico é obtido a partir da mistura do pigmento ou da semente triturada do urucum com farinha de milho, óleo vegetal e sal (GHIRALDINI, 1989; CARVALHO, 2010b).

Na industrialização dos corantes de urucum, as soluções alcalinas, como hidróxido de sódio ou potássio, convertem a bixina da sua forma lipossolúvel a hidrossolúvel, através da hidrólise alcalina formando o ácido dicarboxílico livre, a norbixina (CARVALHO, 1992; FRANCO *et al.*, 2002).

A extração direta do pigmento, pela imersão da semente em óleo vegetal comestível refinado produz uma solução oleosa de bixina, que é aquecida e depois filtrada. O extrato é utilizado em alimentos com alto teor de lipídios e apresenta colorações variadas de acordo com as temperaturas de extração utilizadas, que acabam

dando origem a corantes alaranjados ou amarelos, resultado da formação de isômeros mais estáveis (PRESTON; RICKARD, 1980; STRINGHETA; SILVA, 2008).

Na extração com solventes orgânicos, existe a limitação de acordo com a necessidade de um solvente compatível com a utilização no alimento. Existem sérias restrições devido à toxicidade de determinados solventes que restringem o seu emprego no processamento (STRINGHETA; SILVA, 2008).

A partir dos inconvenientes de alguns métodos tradicionais, surgem processos alternativos, como tecnologias limpas ou métodos inovadores. É o caso da extração supercrítica, que utiliza um fluido em condições críticas de temperatura e pressão, um processo atóxico e que não deixa resíduos nos extratos obtidos (SILVA; CABRAL, 2000; PESSOA *et al.*, 2006).

Barreto, Jaeger e Massarani (1989) propuseram o uso de atrito mecânico das sementes em moinhos de bolas para extração da bixina e Massarani, Passos e Barreto (1992) e Shuhama *et al.* (2003) estudaram o emprego de leitos de jorro na obtenção do corante.

Outro método, relatado por Carvalho (2010a), consiste na extração do corante de urucum utilizando apenas água como solvente. O autor cita a vantagem da manutenção das características do pigmento em um processo simples, seguro, com resíduo de baixo impacto. É sugerido ainda, que a técnica possa ser desenvolvida em instalações próximas aos produtores das sementes. A facilidade de armazenamento e do transporte dos pigmentos até as indústrias de corantes eliminaria a geração do resíduo das sementes esgotadas, que representa um problema para as indústrias processadoras do corante e poderia ser reaproveitado pelos próprios produtores rurais (GUIMARÃES; BARBOSA; MASSARANI, 1989; CANTO *et al.*, 1991; CARVALHO, 2010a).

Farelo da semente de urucum

Considerando que o grão de urucum possui, no máximo, cerca de 6% de bixina, pode-se afirmar

que a extração industrial do pigmento ocasiona cerca de 94% de sobras que, descartadas pela indústria, podem poluir o meio ambiente (SILVA *et al.*, 2006).

Como alternativa na minimização de resíduos, o material pode passar por um processo de secagem e ser utilizado como adubo em plantações, suplemento de ração animal e ainda agente de pigmentação de gemas de ovos (UTIYAMA, 2001).

De acordo com Bressani *et al.* (1983), o resíduo das sementes caracteriza-se por possuir um alto teor de proteínas (13% a 17%), fibra bruta (aproximadamente 16%) e alto teor de fósforo. No total das proteínas presentes, os autores encontraram níveis nutricionalmente adequados dos aminoácidos triptofano e lisina. Demczuk Jr. *et al.* (2010) encontraram níveis significantes do carotenoide bixina no farelo de semente de urucum.

O potencial de utilização do farelo é comprovado por alguns autores que já estudaram o efeito do resíduo da semente processada e também de extratos de urucum na alimentação animal. Harder *et al.* (2010) relataram que o uso de urucum resultou em um aumento na pigmentação de cortes de peito de frango. Utiyama (2001) estudou a viabilidade do uso do farelo da semente de urucum adicionado na ração de suínos, como um ingrediente alternativo ao milho e ao farelo de soja. O autor verificou que o farelo pode ser substituído em níveis de até 10% na ração, sem prejudicar o desempenho de suínos em fase de crescimento. Queiroz (2006) avaliou o efeito do farelo da semente de urucum como agente de pigmentação de gema de ovo de galinhas poedeiras comerciais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A tendência da utilização de produtos naturais, com características funcionais ou apelo saudável, faz do urucum uma matéria-prima importante para a produção de corantes alimentícios, já que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de sementes de urucum e o estado do Paraná tem relevante representatividade no mercado nacional.

O principal pigmento do urucum, o carotenoide bixina, é extraído da camada externa das sementes de *Bixa orellana* L. por imersão em solução alcalina, óleo vegetal ou solventes orgânicos. A diversidade de produtos que podem ser obtidos a partir das sementes de urucum é útil para satisfazer a necessidade de aplicação em vários tipos de alimentos industrializados. O conhecimento das características das sementes de diferentes cultivares serve para identificar e valorizar uma determinada região produtora, além de auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias de extração ou no aprimoramento daquelas já existentes.

Após a extração do pigmento, as sementes de urucum são descartadas, podendo representar problemas ambientais. No entanto, se reutilizadas como ingrediente de ração animal pela associação às suas propriedades químicas, físicas e funcionais, podem contribuir para diminuição do desperdício.

Os grãos de urucum ainda possuem outros componentes de importância, mas pouco explorados, como o geranilgeraniol, que apresenta importantes propriedades farmacológicas.

Considerando as transformações químicas às quais os carotenoides estão expostos durante o processamento de um alimento, vários estudos já investigaram os mecanismos de degradação dos pigmentos do urucum, principalmente pelo uso de metodologias analíticas que empregam a CLAE. Porém, no que diz respeito às determinações em laboratório, ainda existe um potencial de exploração de como os padrões cromatográficos podem ser mantidos com a estabilidade e pureza necessária.

De uma forma geral, ao serem verificadas publicações utilizadas nesta revisão, pode-se afirmar que existe uma extensa e consolidada base de dados sobre o urucum. Os trabalhos mais antigos abordando a semente, tratam principalmente dos aspectos tecnológicos de processamento do corante e as características químicas de seus principais constituintes. Nos trabalhos mais recentes, como os da última década, a atenção voltou-se às características funcionais de extratos de urucum. Já nos

trabalhos atuais, além das propriedades funcionais continuarem sendo alvo de estudos, é verificada uma tendência à exploração de novos compostos identificados no urucum, que possuem potencial farmacológico difundido apenas pela sabedoria popular. E aliadas aos conceitos de inovação e sustentabilidade, as chamadas “tecnologias limpas” de extração dos compostos de interesse, surgem com o objetivo de utilizar solventes baratos, de fácil recuperação e baixa ou nenhuma toxicidade.

REFERÊNCIAS

- ANGELUCCI, E. Corantes para alimentos: legislação brasileira. In: **Corantes para alimentos**. Campinas: ITAL, 1988. p.1-15.
- AVRAMIDES, E. J. Long-term stability of pure standards and stock standard solutions for determination of pesticide residues using gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, n. 1080, p. 166-176, 2005.
- BARRETO, D. W.; JAEGER, L. M.; MASSARANI, G. Production of bixin concentrates. In: **ENEMP, XVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, São Carlos, Brasil: Anais, 1989.
- BRESSANI, R.; PORTA-ESPAÑA DE BARNEÓN, F.; BRAHAM, J. E.; ELÍAS L. G.; GÓMEZ-BRENES, R. Chemical composition, amino acid content and nutritive value of the protein of the annatto seed (*Bixa orellana*, L.). **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, n. 33, p. 356-376, 1983.
- CANTO, W. L.; OLIVEIRA, V. P.; CARVALHO, P. R. N.; GERMER, S. P. M. Produção e Mercado de Urucum no Brasil. In: **Estudos Econômicos – Alimentos Processados**, n. 28, 1991.
- CARDARELLI, C. R.; BENASSI, M. T.; MERCADANTE, A. Z. Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and colour properties. **LWT – Food Science Technology**, n. 41, p. 1689-1693, 2008.
- CARVALHO, P. R. N. Corantes de urucum hidrossolúveis. **Revista brasileira de corantes naturais**, v. 1, n. 1, p. 242-243, 1992.
- CARVALHO, P. R. N. Os corantes do urucum. In: **2ª Reunião nacional da cadeia produtiva do urucum**, Campinas, Brasil: Palestras e Resumos, 2010a.
- CARVALHO, P. R. N. Produção do colorífico. In: **2ª Reunião Nacional da Cadeia Produtiva do Urucum**, Campinas, Brasil: Palestras e Resumos, 2010b.
- CARVALHO, P. R. N. Urucum: avanços tecnológicos e perspectivas. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 49, n. 1, 1999.
- CARVALHO, P. R. N.; HEIN, M. Urucum – Uma fonte de corante natural. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v. 1, n. 19. 1989.
- CARVALHO, P. R. N.; SILVA, M. G.; FABRI, E. G.; TAVARES, P. E. R.; MARTINS, A. L. M.; SPATTI, L. R. Concentração de bixina e lipídios em sementes de urucum da coleção do IAC. **Bragantia**, v. 69, n. 3, p. 519-524, 2010.
- CARVALHO, P. R. N.; SILVA, M. G.; MOREIRA, C. G. C. Avaliação dos métodos espectrofotométricos de análise de sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). **Coletânea do ITAL**, Campinas, v. 2, n. 23, p. 181-188, 1993.
- CHISTÉ, R. C.; BENASSI, M. T.; MERCADANTE, A. Z. Effect of solvent type on the extractability of bioactive compounds, antioxidant capacity and colour properties of natural annatto extracts. **International Journal of Food Science and Technology**, n. 46, p. 1863-1870, 2011.
- CHISTÉ, R. C.; YAMASHITA, F.; GOZZO, F. C.; MERCADANTE, A. Z. Simultaneous extraction and analysis by high performance liquid chromatography coupled to diode array and mass spectrometric detectors of bixin and phenolic compounds from annatto seeds. **Journal of Chromatography A**, n. 1218, p. 57-63, 2011.

- CLYDESDALE, F. M. Color as a factor in food choice. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 33, n. 1, p. 83-101, 1993.
- COELHO, A. M. S. P.; SILVA, G. A.; VIEIRA, O. M. C.; CHAVASCO, J. K. Atividade antimicrobiana de *Bixa orellana* L. (Urucum). **Revista Lecta**, v. 21, n.1, p. 47-54, 2003.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes Alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, jul./dez, 2002.
- CORRÊA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R.; WILBERG, V. C.; SOARES, A. G. Determinação das propriedades termodinâmicas da semente de urucum (*Bixa orellana* L.) **In: II Seminário de corantes naturais para alimentos. I Simpósio internacional de urucum**. Campinas, Brasil: Anais, 1991.
- COSTA, C. L. S.; CHAVES, M. H. Extração de pigmentos das sementes de *Bixa orellana* L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p.149-152, 2005.
- DEMCZUK JR., B.; NAKAMURA, A. M.; IZIDORO, D. R.; RIBANI, R. H. Utilização de Análise Multivariada na Caracterização de Farelo de Urucum. **In: ICBF 2010/ X Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Curitiba, Brasil: Anais, 2010.
- FRANCO, C. F. O.; FABRI, E. G.; BARREIRO NETO, M.; MANFIOLI, M. H.; HARDER, M. N. C.; RUCKER, N. G. A. **Urucum: sistemas de produção para o Brasil**. João Pessoa (PB): EMEPA, 2008.
- FRANCO, C. F. O.; SILVA, F. C. P.; CAZÉ FILHO, J.; BARREIRO NETO, M.; SÃO JOSÉ, A. R.; REBOUÇAS, T. N. H.; FONTINELLI, I. S. C. **Urucum: agronegócio de corantes naturais**. João Pessoa (PB): EMEPA, 2002.
- GLÓRIA, M. B. A.; VALE, S. R.; BOBBIO, P. A. Effect of water activity on the stability of bixin in annatto extract-microcrystalline cellulose model system. **Food Chemistry**. v.52, p. 389-391, 1995.
- GHIRALDINI, J. E. Produção e comercialização interna de corantes naturais para alimentos. **In: Seminário de Corantes Naturais para Alimentos**, Campinas, Brasil: Anais, 1989.
- GONÇALVES, A. L.; ALVES FILHO, A.; MENEZES, H. Estudo comparativo da atividade antimicrobiana de extratos de algumas árvores nativas. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 72, n. 3, p. 353-358, 2005.
- GOUVEIA, J. P. G.; MOURA, R. S. F.; MEDEIROS, B. G. S. Determinação de algumas propriedades físicas das sementes de urucum. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, n. 4, p. 35-38, 2000.
- GUIMARÃES, I. S.; BARBOSA, A. L. S.; MASSARANI, G. Nota sobre a produção de concentrado de bixina em leite de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 12, n. 2, p. 22-23, 1989.
- HARDER, M. N. C.; SPADA, F. P.; SAVINO, V. J. M.; COELHO, A. A. D.; CORRER, E.; MARTINS, E. Coloração de cortes cozidos de frangos alimentados com urucum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, n. 30, p. 507-509, 2010.
- INGRAM, J. S.; FRANCIS, B. J. The annatto tree (*Bixa orellana*, L.) – A guide to its occurrence, cultivation, preparation and uses. **Tropical Science**, n. 11, p. 97-103, 1969.
- IROBI, O. N.; MOO-YOUNG, M.; ANDERSON, W. A. Antimicrobial activity of annatto (*Bixa orellana*) extract. **International Journal of Pharmacognosy**, v. 34, n. 2, p. 87-90, 1996.
- JONDIKO, I. J.; PATTENDEN, G. Terpenoids and an apocarotenoid from seeds of *Bixa orellana*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 11, p. 3159-3162, 1989.
- KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A scheme for obtaining standard and HPLC

quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food Chemistry**, n. 78, p. 389-398, 2002.

KIOKIAS, S.; GORDON, M. H. Antioxidant properties of annatto carotenoids. **Food Chemistry**, n. 83, p. 523-529, 2003.

KRINSKY, N. I. The biological properties of carotenoids. **Pure Applied Chemistry**, n. 66, p. 1003-1010, 1994.

MAJOLO, C.; CARVALHO, H. H. C.; WEIST, J. M. Atividade antibacteriana *in vitro* de diferentes acessos de urucum (*Bixa orellana*) e sua relação com o teor de bixina presente nas sementes. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (on line)**. v. 31, p. 115-124, 2013.

MARMION, D. M. **Handbook of US Colorants, food, drugs, cosmetics and medical devices**. 3. ed., John Wiley & Sons, 1991.

MASSARANI, G.; PASSOS, M. L.; BARRETO, D. W. Production of annatto concentrates in spouted beds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, n. 70, p. 954-959, 1992.

MAZZANI, E.; MARIN, C. R.; SEGOVIA, V. Estudio de La variabilidad existente em La colección de onoto (*Bixa orellana* L.) del CENIAP-FONAIAP. **Revista Facultad de Agronomía**, v. 17, p. 492-504, 2000.

MERCADANTE, A.Z.; PFANDER, H. Caracterização de um novo carotenóide minoritário de urucum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 21, p. 193-196, 2001.

MONTENEGRO, M. A.; RIOS, A. O.; MERCADANTE, A. Z.; NAZARENO, M. A.; BORSARELLI, C. D. Model studies on the photosensitized isomerization of bixin. **J. Agric. Food Chem.** v. 52, n. 2, p. 367-373, 2004.

MORAIS, S. M.; DANTAS, J. D. P.; SILVA, A. R. A.; MAGALHÃES, E. F. Plantas medicinais usadas pelos índios Tapebas do Ceará. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 2, n. 15, p. 169-177, abr./jun., 2005.

NAJAR, S. V.; BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Effects of light, air, anti-oxidants and pro-oxidants on annatto extracts (*Bixa orellana*). **Food Chemistry**, v. 29, n. 4, 1988.

OLIVEIRA, J. S. **Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (*Bixa orellana* L.)**. 192f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PARANÁ. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB. Departamento de Economia Rural. **Levantamento da produção de urucum no Paraná**. Curitiba, 2012.

PESSOA, F. I. P.; QUEIROZ, E. M.; COELHO, J. P.; NOBRE, B. P.; MENDES, R. L.; CARDOSO, M. A. T.; PALAVRA, A. F. Estudo do processo de obtenção de produtos de urucum utilizando fluidos supercríticos. In: **Simpósio Brasileiro do Urucum**, João Pessoa, Brasil: Anais, 2006.

PRESTON, H. D.; RICKARD, M. D. Extraction and chemistry of annatto. **Food Chemistry**, n. 5, p. 47-56, 1980.

QUEIROZ, E. A. **Níveis de farelo de urucum (*Bixa orellana* L.) em rações à base de sorgo para poedeiras comerciais**. 27 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

REBOUÇAS, T. N. H.; SÃO JOSÉ, A. R. **A cultura do urucum: Práticas de cultivo e comercialização**. Vitória da Conquista: Sociedade Brasileira de Corantes Naturais, 1996.

RIOS, A. O. **Carotenóides de urucum: desenvolvimento de método analítico e avaliação da estabilidade em sistemas-modelo**. 147 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RIOS, A. O.; MERCADANTE, A. Z. Otimização das condições para obtenção de padrão de bixina e das etapas de extração e

saponificação para quantificação de bixina em “snacks” extrusados por CLAE. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 3, p. 203-213, 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. ILSI Human Nutrition Institute. One Thomas Circle, NW, Washington, 64p., 2001.

RÜCKER, N. G. A.; MORSBACH, N. Situação atual e perspectivas da cultura do urucum: Estado do Paraná. In: **III Congresso Brasileiro de Corantes Naturais e Simpósio Brasileiro sobre Urucum**. Porto Seguro, Brasil: Anais, 1996.

SCOTTER, M. J. Emerging and persistent issues with artificial food colours: natural colour additive as alternatives to sintetic colours in food and drink. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**, v. 3, p. 28-39, 2011.

SHUHAMA, I. K.; AGUIAR, M. L.; OLIVEIRA, W. P.; FREITAS, L. A. P. Experimental production of annatto powders in spouted bed dryer. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 93-97, 2003.

SILVA, G. F.; CABRAL, F. A. Comparação da solubilidade da bixina do urucum em CO₂ supercrítico com dados da bibliografia. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v. 4, n. 1 e 2, p. 39-43, 2000.

SILVA, F. A. L.; SILVA, M. G.; FABRI, E. G.; CARVALHO, P. R. N. Avaliação dos teores de geranilgeraniol em diferentes acessos de urucum. Extração, separação e purificação de geranilgeraniol extraídos de sementes de urucum. In: **45º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica**, Campinas, Brasil: Anais, 2011.

SILVA, J. H. V.; SILVA, E. L.; JORDÃO FILHO, J.; RIBEIRO, M. L. G.; COSTA, F. G. P. Resíduo da semente de urucum (*Bixa orellana* L.) como corante da gema, pele, bico e ovário de poedeiras avaliado por dois métodos analíticos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 988-994, 2006.

SILVA, M. G.; LUIZ, F. A.; ROCHA, F. W.; LEAL, R. N.; CARVALHO, P. R. N. Validação do método analítico de determinação de geranilgeraniol em sementes de urucum. In: **2ª Reunião Nacional da Cadeia de Urucum**, Campinas, Brasil: Palestras e Resumos. Instituto Agrônomo e Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2010.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.)**. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

STRINGHETA P. C., SILVA P. I. **Pigmentos de urucum: extração, reações químicas, usos e aplicações**, Viçosa: Suprema, 2008.

TOCCHINI, L. MERCADANTE, A. Z. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 310-313, 2001.

UTIYAMA, C. E. **Utilização do resíduo de sementes processadas de urucum (*Bixa orellana* L.) na alimentação de suínos em crescimento**. 43 f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2001.

VILAR, D. A.; VILAR, M. S. A.; MOURA, T. S. A. L.; RAFFIN, F. N.; OLIVEIRA, M. R.; FRANCO, C. F. O.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; DINIZ, M. F. F. M.; BARBOSA-FILHO, J. M. Traditional Uses, Chemical Constituents, and Biological Activities of *Bixa orellana* L.: A Review. **The Scientific World Journal**. v. 2014, 857292, 2014. <http://dx.doi.org.br/10.1155/2014/857292>.

YABIKU, Y. H.; TAKAHASHI, M. Y. Avaliação dos métodos analíticos para a determinação de bixina em grãos de urucum e suas correlações. In: **Seminário de Corantes Naturais para Alimentos, Simpósio Internacional De Urucum**. Campinas, Brasil: Resumos, p. 275-279, 1991.

ZOU, L.; AKOH, C. C. Antioxidant activities of annatto and palm tocotrienol-rich fractions in

fish oil and structured lipid-based infant formula emulsion. **Food Chemistry**, n. 168, p. 504–511, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.098>.