



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
Programa de Doutorado em Engenharia de Processos  
Área de Processos Químicos



Análise comparativa entre técnicas de processamentos  
para extração de pigmentos nas sementes de urucum

João Antonio Belmino dos Santos

CAMPINA GRANDE-PB.

Março/2007

# Análise comparativa entre técnicas de processamentos para extração de pigmentos nas sementes de urucum

João Antonio Belmino dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Orientadores: Prof<sup>o</sup>. Dr. Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata

Prof<sup>a</sup>. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina

CAMPINA GRANDE-PB.

30 de Março de 2007

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata  
(Orientador DEAg/UFCG)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Odélsia Leonor Sánchez de Alsina  
(Orientadora DEQ/UFCG)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Elita Martins Braga  
(Membro DEAg/UFCG)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Josivanda Palmeira Gomes de Gouveia  
(Membro DEAg/UFCG)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Gabriel Francisco da Silva  
(Membro DEQ/UFS)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Alessandra Almeida Castro  
(Membro DEQ/UFS)

PARECER: [Aprovado em 30 de Março de 2007](#)

## DEDICATÓRIA

A meus pais, pela dedicação,  
ternura e amor em toda a minha vida.

A meus irmãos.

A meus filhos Thiago, Thâmara e Ithalo.

A Vânia, por tudo.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos professores Mário Eduardo e Odélsia, pela orientação, incentivo e atenção.

Ao professor Gabriel, pela amizade, auxílio e concessão de uso das instalações do LTA-UFS.

À Coordenação de Pós-graduação em Engenharia de Processos, pela oportunidade.

À Empresa Maratá Sucos do Nordeste Ltda., pela oportunidade de realização deste trabalho.

À professora Alessandra-UFS, pela nossa amizade sincera desde o período de graduação e pela ajuda de correção.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola, Alexandre e Rossana, pela motivação desse estudo.

Aos professores Lênio Faria-UFPA; Paulo Roberto-ITAL, e Paulo César Stringueta-UFV, pela concessão de material didático.

Aos meus amigos Robson, Adney, Erivaldo, Stephan e Alessandro pelo incentivo, amizade e apoio.

A Nísia, da EMBRAPA/Algodão, pela correção na versão final.

Ao produtor Noel Alves Julião, pelo envio das fotografias mostradas neste trabalho.

Aos produtores de sementes, que colaboraram com o envio de amostras e as especificações solicitadas.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

Lista de figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xiv
Simbologia.....	xvi
<i>Resumo</i> .....	xvii
<i>Abstract</i> .....	xviii
1.0 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivos.....	4
1.1.1 – Objetivo geral .....	4
1.1.2 – Objetivos específicos.....	4
2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – Variedades.....	7
2.2 – Produção de urucum no estado da Paraíba.....	9
2.3 – Cultivo.....	10
2.4 – Produtividade.....	10
2.5 – Colheita e beneficiamento.....	12
2.6 – Secagem.....	13
2.6.1 – Cinética de secagem.....	19
2.6.2 – Atividade de água.....	21
2.7 – Classificação.....	24
2.8 – Armazenamento.....	25
2.9 – Comercialização.....	26
2.10 – Tecnologia de extração dos pigmentos.....	29
2.10.1 – Extração mecânica.....	29
2.10.2 – Extração lipossolúvel.....	31
2.10.3 – Extração hidrossolúvel.....	32
2.10.4 – Extração por solventes.....	32
2.10.5 – Extração por fluídos supercrítico.....	33
2.11 – Propriedades dos pigmentos de urucum.....	35
2.12 – Estabilidade dos pigmentos de urucum.....	38

2.13 – Toxicologia.....	42
2.14 – Exportação e importação de pigmentos naturais.....	43
2.15 – Corantes.....	45
2.16 – Métodos de análises.....	47
2.17 – Aplicações dos carotenóides.....	49
2.17.1 – Aplicações em alimentos.....	49
2.17.2 – Aplicações farmacológicas.....	52
3.0 – MATERIAL E MÉTODOS.....	54
3.1 – Matéria-prima.....	54
3.1.1 – Armazenamento das sementes.....	54
3.1.2 – Variedades estudadas.....	54
3.1.3 – Análises preliminares.....	55
3.2 – Caracterização.....	55
3.2.1 – Determinação do teor de água das sementes de urucum.....	55
3.2.2 – pH.....	56
3.2.3 – Determinação da granulometria.....	56
3.2.4 – Determinação dos teores de impurezas minerais.....	57
3.2.5 – Massa média das sementes.....	57
3.2.6 – Determinação de pigmento.....	57
3.2.7 – Determinação da viscosidade.....	58
3.2.8 – Determinação da densidade relativa.....	58
3.2.9 – Determinação das curvas de umidade de equilíbrio.....	59
3.2.10 – Cromatografia líquida de alta eficiência.....	61
3.3 – Processos de extração.....	62
3.3.1 – Extração lipossolúvel.....	63
3.3.1.1 – Extração na bancada.....	63
3.3.1.2 – Purificação.....	63
3.3.2 – Extração na indústria.....	63
3.3.2.1 – Purificação na indústria.....	64
3.3.2.2 – Sedimentação.....	65
3.3.2.3 – Homogeneização.....	65
3.3.2.4 – Armazenamento.....	66

3.3.3 – Extração hidrossolúvel.....	66
3.3.3.1 – Extração na bancada.....	66
3.3.3.2 – Purificação.....	66
3.3.4 – Extração na indústria.....	67
3.3.4.1 – Purificação.....	67
3.3.4.2 – Precipitação do pigmento.....	67
3.3.4.3 – Obtenção da torta através de filtro prensa de placas.....	68
3.3.4.4 – Secagem da torta.....	72
3.3.4.5 – Armazenamento do pigmento seco.....	73
3.4 – Armazenamento das amostras para estudo da estabilidade.....	73
3.5 – Estudo cinético do pigmento de urucum.....	73
3.6 – Cálculo dos rendimentos.....	75
3.7 – Degradação dos pigmentos.....	76
3.7.1 – Degradação térmica dos pigmentos.....	76
3.7.2 – Degradação química dos pigmentos.....	76
3.8 – Análise estatística.....	77
3.9 – Avaliação quantitativa dos parâmetros de extração dos pigmentos.....	77
3.10 – Fluxogramas dos processos estudados.....	78
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.1 – Caracterização das sementes de urucum.....	79
4.1.1 – Teor de pigmento.....	79
4.1.2 – Teor de água das sementes de urucum.....	80
4.1.3 – pH das sementes de urucum.....	82
4.1.4 – Caracterização granulométrica.....	83
4.1.5 – Teores de impurezas minerais nas sementes de urucum.....	85
4.2 – Extração lipossolúvel e hidrossolúvel na bancada.....	87
4.2.1 – Influência dos teores de impurezas na extração.....	87
4.2.2 – Influência do teor de água na extração de bancada.....	88
4.2.3 – Influência dos teores de impurezas na extração de bancada.....	91
4.3 – Extração na planta industrial.....	95
4.3.1 – Extração na indústria em função das variedades.....	95

4.3.2 – Extração na indústria em função dos teores de impurezas.....	96
4.3.3 – Extração na indústria em função do teor de água.....	98
4.3.4 – Caracterização dos extratos obtidos pelo processo hidrossolúvel na indústria.....	99
4.3.5 – Cinética de secagem da torta de urucum.....	103
4.3.6 – Atividade de água do pigmento granulado.....	110
4.4 – Caracterização dos extratos.....	116
4.5 – Comparativo quantitativo dos resultados.....	117
4.5.1 – Relação entre massas das sementes in natura e massas obtidas dos resíduos após os processos de extrações.....	117
4.5.2 – Rendimento em relação do teor de água na indústria.....	119
4.5.3 – Comparação dos resultados obtidos na bancada versus planta industrial.....	120
4.6 – Estabilidade dos pigmentos obtidos nos processos estudados.....	126
4.6.1 – Degradação térmica do pigmento.....	126
4.6.2 – Degradação química dos pigmentos.....	131
4.7 – Vida útil dos pigmentos.....	134
5.0 – CONCLUSÕES.....	143
6.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

## Lista de Figuras

Figura 1 – Flores e frutos do urucuzeiro.....	7
Figura 2 – Variedades das cápsulas (fruto) do urucuzeiro.....	8
Figura 3 – Colheitadeira utilizada para extração de sementes.....	13
Figura 4 – Demonstração do sistema de secagem.....	16
Figura 5 – Secador utilizado para secagem das sementes.....	17
Figura 6 – Esquema de um secador do tipo flash dryer.....	18
Figura 7 – Sementes de urucum armazenadas em saco rafia com 50kg.....	26
Figura 8 – Mapa geográfico do Brasil com os Estados maiores produtores de urucum.....	27
Figura 9 – Representação esquemática do equipamento de extração mecânica de bixina em leito de jorro.....	30
Figura 10 – Estrutura molecular da bixina.....	31
Figura 11 – Estrutura molecular da norbixina.....	32
Figura 12 – Fluxograma do processo de extração por fluido supercrítico.....	34
Figura 13 – Estrutura química dos pigmentos carotenóides do urucum.....	38
Figura 14 – Distribuição dos tipos de corantes produzidos pelas indústrias brasileiras.....	45
Figura 15 – Distribuição percentual do mercado global de corantes alimentícios.....	46
Figura 16 – diferentes tonalidades de cores obtidas com corantes de urucum.....	52
Figura 17 – Variedades das sementes de urucum utilizadas neste estudo.....	55
Figura 18 – Sistemas de extração estudados.....	62
Figura 19 – Sistema de filtração do tipo tubo filtro.....	64
Figura 20 – Sedimentação de pigmento de urucum.....	65
Figura 21 – Princípio da precipitação do pigmento de urucum.....	68
Figura 22 – Esquema de funcionamento de filtro prensa de placas.....	69
Figura 23 – Fluxograma de funcionamento de filtro-prensa.....	70
Figura 24 – Torta compacta no sistema de filtro-prensa.....	71
Figura 25 – Sedimentação de pigmentos de urucum.....	71
Figura 26 – Sistema de secagem (Ilustração).....	72
Figura 27 – Fluxogramas dos processos de extrações estudados.....	78
Figura 28 – Teor de pigmentos nas sementes de urucum.....	80
Figura 29 – teor de água nas sementes de urucum.....	81
Figura 30 – Deterioração nas sementes de urucum durante o armazenamento.....	81

Figura 31 – pH das sementes de urucum estudadas.....	82
Figura 32 – Granulometria das sementes de urucum.....	84
Figura 33 – Teor de pigmento do urucum em função do processo de separação por granulometria.....	85
Figura 34 – Teores de impurezas minerais nas sementes e no prato da caracterização granulométrica.....	86
Figura 35 – Tipos de impurezas presentes nas sementes de urucum.....	87
Figura 36 – Influência dos teores de impurezas na purificação dos extratos.....	88
Figura 37 – Rendimento na planta industrial em função dos teores de impurezas.....	97
Figura 38 – Rendimento em função dos teores de impurezas extraído pelo processo hidrossolúvel na planta industrial.....	97
Figura 39 – Rendimento na indústria, em função do teor de água.....	98
Figura 40 – Rendimento no processo hidrossolúvel, em função do teor de água na indústria.....	98
Figura 41 – Teor de pigmento na torta obtido após término do ciclo de filtragem.....	100
Figura 42 – Teor de água no pigmento obtido após finalização do ciclo de filtragem.....	101
Figura 43 – Teor de pigmento no filtrado do filtro prensa.....	102
Figura 44 – pH das soluções contendo o pigmento hidrolisado e filtrado do filtro prensa.	103
Figura 45 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Brooker, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	106
Figura 46 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Page, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	107
Figura 47 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Midilly & Kucuk, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	107
Figura 48 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Fick, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	108
Figura 49 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Page, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	108
Figura 50 – Pigmento seco, para as temperaturas de 60 a 100°C.....	109
Figura 51 – Deterioração na torta de urucum.....	110
Figura 52 – Aspecto na torta seca de urucum.....	110

Figura 53 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação Henderson modificada por Cavalcanti e Mata.....	111
Figura 54 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação de Oswin.....	112
Figura 55 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação Sigma-Copone.....	112
Figura 56 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação de GAB.....	113
Figura 57 – Distribuição dos resíduos para a equação de Henderson modificada por Cavalcanti Mata, utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.....	114
Figura 58 – Distribuição dos resíduos para a equação de Oswin utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.....	114
Figura 59 – Distribuição dos resíduos para a equação de Sogma-Copone utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.....	115
Figura 60 – Distribuição dos resíduos para a equação de GAB utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.....	115
Figura 61 – Sementes obtidas após os processos de extrações.....	118
Figura 62 – Massa média das sementes “in natura” e massa média dos resíduos obtidos após os processos de extrações.....	119
Figura 63 – Rendimento obtido na indústria em relação ao teor de água.....	120
Figura 64 – Degradação térmica do pigmento extrato obtido pelo processo lipossolúvel..	128
Figura 65 – Degradação térmica do pigmento de urucum granulada.....	129
Figura 66 – Pigmento lipossolúvel e hidrossolúvel submetido, respectivamente, a exposição de temperatura de 120°C.....	130
Figura 67 – Cromatogramas de pigmento lipossolúvel, submetido a exposição de temperatura de 90, 110 e 120°C durante período de 60 minutos.....	131
Figura 68 – Degradação química do pigmento obtido pelo processo hidrossolúvel.....	132
Figura 69 – Pigmentos em diferentes valores de pH.....	133

Figura 70 – Cromatogramas (CLAE) em quatro amostras de norbixina obtidas pela adição de pigmento com solução de hidróxido de potássio pelo tempo de 24 horas.....	134
Figura 71 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo lipossolúvel.....	135
Figura 72 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo hidrossolúvel.....	136
Figura 73 – Cromatogramas da vida útil do pigmento lipossolúvel e armazenado na temperatura de $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	137
Figura 74 – Cromatogramas da vida útil do pigmento lipossolúvel e armazenado na temperatura de $25 \pm 4^{\circ}\text{C}$ .....	138
Figura 75 – Cromatogramas da vida útil de extrato obtido pela diluição do pigmento de urucum mais óleo vegetal e armazenado na temperatura de $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	138
Figura 76 – Cromatogramas da vida útil de extrato obtido pela diluição de torta de urucum mais óleo vegetal e armazenado na temperatura de $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .....	139
Figura 77 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo hidrossolúvel.....	140
Figura 78 – Cromatogramas (CLAE) do pigmento granulado e armazenado na temperatura de $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	141
Figura 79 – Cromatogramas (CLAE) do pigmento granulado e armazenado na temperatura de $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .....	141
Figura 80 – Cromatogramas (CLAE) dos pigmentos obtidos pelos processos estudados...	142

## Listas de Tabelas

Tabela 1 – Área e produção de urucum, no Estado da Paraíba.....	10
Tabela 2 – Parâmetros econômicos na produção de urucum.....	11
Tabela 3 – Principais equações de cinética de secagem encontrada na literatura.....	21
Tabela 4 – Modelos matemáticos utilizados para ajuste dos dados de umidade de equilíbrio por meio da análise de regressão.....	23
Tabela 5 – Classificação das sementes de urucum.....	25
Tabela 6 – Produção brasileira por região de semente de urucum.....	27
Tabela 7 – Estimativas de quantidade de grãos de urucum comercializados no mercado mundial, pelos principais países exportadores.....	28
Tabela 8 – Processos para obtenção de diversos tipos de corantes de urucum.....	35
Tabela 9 – Composição química das sementes do urucum.....	36
Tabela 10 – Pigmentos carotenóides do urucum.....	37
Tabela 11 – Exportação brasileira de pigmento de urucum.....	44
Tabela 12 – Maiores importadores de sementes e de pigmentos.....	44
Tabela 13 – Preços internacionais de pigmentos de urucum.....	47
Tabela 14 – Usos dos pigmentos obtidos das sementes de urucum em alimentos.....	51
Tabela 15 – Identificação das sementes de urucum.....	54
Tabela 16 – Modelos matemáticos utilizados para ajustar os valores experimentais do pigmento de urucum em pó.....	60
Tabela 17 – Extrações individuais e os rendimentos dos processos em função do teor de água.....	89
Tabela 18 – Análise de variância para o teor de água em função dos processos estudados.....	90
Tabela 19 – Comparação entre as médias e médias de interação do teor de água para os processos de extrações estudados.....	90
Tabela 20 – Extração na bancada em função dos teores de impurezas.....	92
Tabela 21 – Análise de variância para as variedades, teores de impurezas e processos estudados.....	93
Tabela 22 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os processos de extrações estudados.....	94

Tabela 23 – Influência dos teores de impurezas para extração de pigmentos nas sementes de urucum na planta industrial.....	96
Tabela 24 – Parâmetros das equações para cinética de secagem no pigmento de urucum, obtidos através dos dados experimentais.....	105
Tabela 25 – Valores experimentais médios das propriedades.....	117
Tabela 26 – Análise de variância dos valores médios da interação entre teores de impurezas, processo lipossolúvel na bancada e indústria e entre as variedades estudadas.....	121
Tabela 27 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os tipos de extração estudados (bancada e indústria) no processo lipossolúvel.....	122
Tabela 28 – Valores experimentais dos rendimentos para o processo lipossolúvel.....	123
Tabela 29 – Valores experimentais dos rendimentos para o processo hidrossolúvel.....	123
Tabela 30 – Análise de variância para as variedades, teores de impurezas e processo hidrossolúvel na bancada e indústria.....	124
Tabela 31 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os tipos de extração estudados (bancada e indústria) no processo hidrossolúvel.....	125

## Simbologia

JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
FAO	Food and Agriculture Organization
OMS	Organização Mundial da Saúde
DINAL	Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMATER-PB	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural/Paraíba
US\$	Dólares Americano
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ADEX	Asociación del Exportaciones del Perú
EEC	European Economic Community
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
IDA	Ingestão Diária Aceitável
SIMBRAU	Simpósio Brasileiro do Urucum
CACEX	Carteira de Comércio Exterior
USA	Estados Unidos da América
UV-vis	Ultravioleta visível
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
RPM	Rotação por minuto
A.O.C.S	American Oil Chemists' Society
pH	Potencial Hidrogeniônico

## Resumo

O urucuzeiro (*Bixa orellana* L) é um arbusto que predomina nas regiões da América Tropical em particular no Brasil, que detém a maior produção mundial. Os pigmentos das sementes do urucum são mais consumidos como pigmento natural e são constituídos basicamente de bixina, com cerca de 80 %, e a norbixina, em menor concentração. O corante obtido através da semente de urucum apresenta-se, para uso industrial, nas formas líquida, pasta ou em pó; entretanto, para a sua industrialização, é imprescindível o conhecimento tecnológico que permita a obtenção de corantes a baixo custo e com qualidade aceitável, tornando o produto capaz de competir no mercado internacional. A otimização de um processo de extração é de fundamental importância e visa não só aumentar o rendimento, mas também, minimizar a contaminação com subprodutos de decomposição. O desenvolvimento de tecnologia que conduza não apenas extração do pigmento bruto, mas principalmente que leve à obtenção de bixina de elevada pureza, conjugada à sua estabilização, é de fundamental importância para agregar valor ao produto. Portanto o objetivo deste trabalho foi realizar uma análise comparativa entre técnicas de processamentos para extração de pigmentos nas sementes de urucum, sendo conduzidos dois tipos de extração de bixina das sementes de urucum: extração lipossolúvel e extração hidrossolúvel. Na extração lipossolúvel, o solvente utilizado foi óleo vegetal comercial e na extração hidrossolúvel, o solvente utilizado foi hidróxido de sódio. Nos sistemas de extração estudados conclui-se que é possível produzir corante de semente de urucum tanto pelo método lipossolúvel como também pelo método hidrossolúvel e que a estabilidade dos pigmentos é afetada em função da concentração de hidróxido de sódio e também em função das temperaturas de armazenamento.

Palavras-chave: pigmentos, natural, armazenamento, degradação.

## Abstract

The annatto tree (*Bixa orellana* L), is a tree with predominance in Tropical America regions particularly in Brazil, which has the biggest world production. The annatto seeds pigments are most used as natural pigment basically and are basically composed of bixin, with level around 80%, and norbixin, in a lower concentration. The pigment obtained through the annatto seeds is applied on the industry as a liquid, paste or powder; however, for its industrialization, technological knowledge which allows the gain of pigments with low cost and with an acceptable quality is indispensable and this technology turns the product capable to compete in the international market. The extraction process optimization is of fundamental importance and seeks not only increase the productivity but also minimize the contamination with the by-products of decomposition. The technological development that leads not only the extraction of gross pigment, but mainly induces the bixin high purity gain, conjugated with its stabilization, is of fundamental importance to add value to the product. Therefore, the objective of this work was to accomplish a comparative analysis between technical of processes in the extraction of pigments from the annatto seeds. It was driven two ways of extraction of annatto pigments seeds: oil soluble extraction and water soluble. In the oil soluble extraction, the solvent used was the commercial vegetal oil and on the water soluble extraction, the solvent used was sodium hydroxide. In the studied extraction systems it is ended that is possible to produce annatto seed pigment with the oil soluble method as well as the water soluble method and that the stability of pigments is affect in function the concentration of hydroxide sodium and also in function of the temperature of storage.

Keywords: natural, pigments, storage, degradation.

## 1.0 – INTRODUÇÃO

A tendência atualmente demonstrada pelo o mercado mundial em substituir ou restringir o uso dos corantes sintéticos, devido à sua toxicidade, aumenta a cada dia o interesse por novas pesquisas em desenvolvimento de pigmentos naturais, aliadas à exigência dos consumidores por produtos que não causem riscos à saúde (ASHFAQ & MASUD, 2002; GIGER, 2002). Essas restrições são direcionadas principalmente ao uso de produtos químicos, que podem estar presentes no plantio, manuseio e no armazenamento dos produtos agrícola e também no processamento final de produtos alimentícios. Nas indústrias alimentícias e farmacológicas em substituição aos corantes artificiais (químicos) utiliza-se corante natural principalmente os originados das sementes de urucum. Esses pigmentos são conhecidos comercialmente por bixina, que é solúvel em óleos e/ou gorduras vegetais, e por norbixina, solúvel em água; em volume, representam cerca de quase 90% dos pigmentos naturais usados no Brasil e 70% dos usados no mundo, sendo também os únicos em que o País tem auto-suficiência de produção elevada onde parcela desta produção é exportada (JAEGER, 1989).

Testes toxicológicos realizados nos corantes sintéticos em diversos países, com vigilância da Organização Mundial de Saúde (OMS), comprovaram os efeitos colaterais, como: alergias, disritmias cardíacas, problemas circulatórios, gástricos e oftalmológicos, câncer e mutações genéticas, dentre outros. O debate em torno do uso desses aditivos se concentra sobretudo nesses corantes, atualmente mais usados pela indústria alimentícia (IVANISSEVICH & MASSARINI, 1989).

Apesar dos corantes sintéticos apresentarem menores custos de produção, maior estabilidade e alta capacidade de coloração, o que se constata a respeito dessas “vantagens” é a redução dos aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos. Devido aos efeitos toxicológicos, recentemente alguns países, como por exemplo, os Estados Unidos, Japão e os da Europa Ocidental, vêm restringindo o consumo de alimentos coloridos artificialmente (SÃO JOSÉ et al. 1992). No Brasil, a DINAL, proibiu, pela Portaria nº 17, de 07/08/87, a utilização dos seguintes corantes sintéticos: amarelo ácido, azul de indatreno, vermelho sólido E, escarlata GN e laranja GCN; apenas os corantes amarelo crepúsculo, azul brilhante FCF, bordeaux S ou amaranto, eritrosina, indigotina, ponceau

4R, tartrazina e vermelho 40 tiveram mantida a sua autorização (DAMASCENO, 1988). Com base nesses aspectos e a necessidade de substituir vários corantes artificiais, a indústria de alimentos recorreu a uma série de corantes de origem natural, em que dentre os aditivos naturais o urucum tem demonstrado grande viabilidade em virtude de sua ampla faixa espectral de cores, ao mesmo tempo, em que terá, seguramente, reflexos sócio-econômicos nas regiões menos favorecidas.

Muitos alimentos industrializados não apresentam cor original, em outros, a cor natural é alterada ou destruída durante o processamento e/ou estocagem. Em geral, os corantes são utilizados pelas indústrias em seus produtos, com o objetivo de torná-los atrativos, estimulando o consumo do público (CONSTANT et al. 2002; PRADO & GODOY, 2004).

O Brasil é o maior produtor de sementes de urucum e de seus derivados, porém exporta/importa sementes; no entanto, as perspectivas do mercado são satisfatórias quanto à demanda desses corantes aliadas às condições adequadas do solo e do clima brasileiro para seu cultivo (FARIA et al. 1998); porém, cuidados especiais no processamento do urucum são indispensáveis para se manter os padrões desejáveis de qualidade das sementes e de seus extratos, principalmente o teor de bixina e o teor de água dos produtos finais (CASTRO & FARIA, 1992); já que o Brasil conseguiu chegar ao patamar de maior produtor do mundo, deve realmente se preparar para garantir o fornecimento de sua matéria-prima em condições que satisfaçam as boas práticas de tecnologia e armazenagem adequada, garantindo disponibilidade durante o período de escassez (STRINGHETA et al. 1999).

Quanto à adoção de corantes e outros aditivos, a legislação brasileira está respaldada nas recomendações do JECFA (Comitê FAO/OMS “Joint Expert on Food Additives”), que elaborou as especificações de identidade e pureza, as condutas a serem observadas no trato dos estudos toxicológicos e as decisões sobre as avaliações toxicológicas. Para os corantes naturais, a avaliação toxicológica deve ser considerada para três grupos: corante isolado quimicamente inalterado de um alimento e usado no produto em níveis normalmente nele encontrados; é aceito como se fosse ingrediente próprio do alimento, não sendo necessários dados toxicológicos; corante isolado quimicamente

inalterado de um alimento e usado no produto em níveis superiores aos comumente nele encontrados; este corante deve ser avaliado como se fosse artificial; e o corante isolado de um alimento, porém quimicamente modificado durante a sua obtenção ou, então, extraído de outra fonte não alimentar; este corante deve ser avaliado toxicologicamente, como se fosse corante artificial (MORERA, 1983).

De acordo com MCKEOWN & MARK (1962), os carotenóides apresentam problemas de instabilidade resultante da sua própria estrutura exigindo cuidados especiais durante as fases de processamento. O problema nas etapas do processamento dos pigmentos de urucum é de interesse particular haja visto que suas propriedades são intrinsecamente pouco resistentes, acarretando perdas nas etapas de industrialização. As degradações provocadas no pigmento podem ocorrer em seus diferentes estágios de processamento ou de armazenamento.

Com base no crescente interesse pelos corantes naturais e em função dos possíveis riscos associados aos sintéticos, elevou-se consideravelmente o volume de pesquisas pelos pigmentos naturais, a fim de conhecer melhor sua estrutura química e estabilidade (PIMENTEL & STRINGHETA, 1999).

Em sua maioria, as técnicas de extração visam à produção de um concentrado bruto no qual a bixina, maior responsável pela cor, se encontra em baixa concentração. A otimização de um processo de extração é de fundamental importância e visa não só aumentar o rendimento, mas também minimizar a contaminação com subprodutos de decomposição.

O uso de corantes naturais como tendência generalizada nos dias atuais, dificilmente será revertida, mas a sua tecnificação ainda necessita de pesquisas científicas para que se possa atender às exigências em qualidade e quantidade dos mercados interno e externo. Considerando-se esses fatos, o desenvolvimento de tecnologia que conduza não só a extração do pigmento bruto, mas principalmente que leve à obtenção de bixina com elevada pureza, conjugada à sua estabilização, é de fundamental importância para agregar valor ao produto e para a sua expansão comercial.

## 1.1 – Objetivos

### 1.1.1 – Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi extrair pigmentos das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), pelos processos lipossolúvel e hidrossolúvel em diferentes variedades cultivadas e comercializadas no Brasil e estudar algumas características tecnológicas do corante natural durante o sistema de extração e de armazenamento.

### 1.1.2 – Objetivos específicos

- ü Comparar os rendimentos de extração dos pigmentos obtidos pelos processos lipossolúvel e hidrossolúvel para as variedades estudadas com grau de impurezas de 0,50 e 2,00%.
- ü Determinar a cinética de secagem no pigmento de urucum obtido pelo processo hidrossolúvel, nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 100°C por período de 30 minutos.
- ü Determinar a atividade de água no pigmento granulado de urucum extraído pelo processo hidrossolúvel, para temperaturas entre 10 a 50°C e umidade relativa de 10 a 90%.
- ü Determinar a estabilidade dos pigmentos obtidos pelos métodos de extração lipossolúvel e hidrossolúvel durante o armazenamento, nas temperaturas de  $3 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $14 \pm 4^\circ\text{C}$  e  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ . Verificar possível alteração na estrutura molecular dos pigmentos por cromatografia líquida de alta eficiência.
- ü Estudo da degradação térmica dos pigmentos obtidos para as temperaturas de 90, 110 e 120°C, por período de exposição de 60 minutos. Verificar possível alteração na estrutura molecular dos corotenóides por cromatografia líquida de alta eficiência.

## 2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O urucum (*Bixa orellana* L.) é uma *bixácea*. É uma planta originária da América tropical que vem, a cada ano, conquistando espaço no mercado agrícola mundial (ALMEIDA et al. 1992), sua principal característica é ter um pericarpo rico em bixina, encontrando-se também o pigmento empregado nas preparações hidrossolúveis, a norbixina (MERCADANTE & PFANDER, 1998). Esses corantes têm grande aceitação no mercado internacional, em particular na área alimentícia (CORLETT et al. 2000).

De acordo com MENDES et al. (2006), o urucuzeiro (*Bixa orellana* L.) é um arbusto que pertenciam à família Flacourtiaceae, nativo da América Tropical; é uma espécie perene, de importância nacional e regional cultivado em muitos países como: Brasil, Peru, Bolívia, México, entre outros; mas, devido a alguns detalhes botânicos, foi retirada dessa antiga família, pertencendo agora à família Bixaceae, que possui um único gênero *Bixa*; e uma única espécie *orellana*, nome recebido em homenagem a Francisco Orellana, primeiro europeu a navegar o Amazonas (SILVA & FRANCO, 2000; MULLER, 1988; ENGELHARDT et al. 1988).

O urucuzeiro possui a seguinte classificação botânica no reino vegetal, conforme o sistema de Engler (LIMA, 1990).

XVIII DIVISÃO: Angiospermae;

SUBDIVISÃO: Angiosperma;

CLASSE: Dicotyledoneae;

ORDEM: Parietales;

SUBORDEM: Cistianeae;

FAMÍLIA: *Bixaceae*;

GÊNERO: *bixa*;

ESPÉCIES: *Bixa orellana* L. (*tipo cultivado*), *B. arborea*, *B. americana*, *B. urucurana*, *B. purpurea*, *B. upatensis*, *B. tinctoria*, *B. oviedi* (LIMA, 1990).

Segundo PRESTON & RICKARD (1979), a família *Bixaceae* que pode ser encontrada em ecossistemas florestais localizados na América Tropical é considerada uma planta permanente, de rápido crescimento, podendo chegar a até 4 metros de altura sem necessitar de muita água; suas folhas são cardiformes; normalmente grandes, de coloração

verde ou verde violeta, flores grandes hermafroditas de coloração branca, rósea e lilás, com racemo denominado comumente de cacho, formado por cápsulas das mais diferentes formas e diversas sementes (FALESI, 1987; PRESTON & RICKARD, 1979).

O corante obtido através das sementes de urucum apresenta-se, para uso industrial, nas formas líquida, pasta ou em pó; na forma líquida são encontrados extratos lipossolubilizados, produzidos em base oleosa, e os hidrossolubilizados, produzidos em base aquosa alcalina (FIGUEIREDO et al. 2000).

O urucuzeiro se desenvolve melhor em solo com boa drenagem, fertilidade média alta, pH entre 5,5 a 7,0; baixos teores de alumínio; boa quantidade de cálcio e magnésio; e também os macronutrientes que são encontrados no solo ou fornecidos por meio de adubações. Em relação ao clima, as plantas se desenvolvem melhor em médias temperaturas de 22 a 27°C. Quanto à precipitação pluviométrica, tem-se observado ser superior a 1.200mm por ano, com boa distribuição entre os meses do ano; seria o desejável para a vegetação, florescimento e frutificação da cultura (SÃO JOSÉ, 1990). De acordo com TERRONES et al. (1988), a altitude entre 100 a 800m favorece a colheita, já que altitudes superiores a 1.000 a 1.200m podem retardar as fases fenológicas.

O urucuzeiro pode florescer e frutificar durante o ano todo; entretanto, a maior ocorrência são as floradas no período da primavera e outra no final do verão, esta última em maior produção. Para o tipo cultivado bico de pato ocorre apenas uma florada anual, no período de maio/junho. As flores são hermafroditas, com cinco pétalas, surgindo nas extremidades dos ramos. A floração é escalonada; a abertura das flores ocorre primeiro na porção inferior e depois na parte superior da inflorescência. Da abertura da flor à maturação dos frutos (ponto de coleta) são necessários aproximadamente 80 dias na região Norte do Brasil (estado do Pará) e cerca de 140 dias na Região Nordeste (REBOUÇAS & SÃO JOSÉ, 1996).

O fruto do urucuzeiro é denominado de cápsula ou cachopa, possui coloração variada, desde o verde-escuro a claro, do amarelo ao vermelho-escuro. A cachopa contém, em seu interior, entre 30 a 70 sementes, embora seja mais comum 40 a 50 sementes por cápsula (REBOUÇAS & SÃO JOSÉ, 1996).



Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Urucum>

Figura 1 – Flores e frutos do urucuzeiro.

## 2.1 – Variedades

No Brasil, a cultura do urucum tem expandido pela facilidade de adaptação de sua cultura em diversas regiões do País e pelo aumento na demanda por corantes naturais, pelos principais países do primeiro Mundo (BOARETTO et al. 1992).

Várias são as espécies cultivadas de urucum. Segundo OLIVEIRA (1996), os tipos mais cultivados são:

Bico-de-pato: tipo vigoroso; percentual médio de bixina 2,5%; boa produtividade. Plantado principalmente no Estado da Bahia.

Cabeça-de-moleque: tipo de pouco vigor, baixo teor de bixina, inferior a 2,0%; baixa produtividade.

Caripi: tipo pouco vigoroso; alto teor de bixina, superior a 3,0%; média produtividade. Cultivado no Estado do Pará.

Casca verde e vermelha: o tipo verde é indeiscente e o vermelho deiscente, com teores de bixina semelhantes e, aparentemente, o tipo casca verde é mais produtivo. Cultivado no Estado da Paraíba.

As introduções de novas variedades foram feitas a partir de 1981, pela iniciativa privada. Em São Paulo foram trazidas variedades oriundas da Bolívia, Costa Rica (PA e SP), Guatemala (PA), Peru (SP e PA) e Quênia (PA e SP). Dentre as variedades trazidas para o Brasil há que se destacar as variedades oriundas do Peru, que tem teor de bixina superior a 3,0%.

Peruana CPATU: seleções realizadas pela EMPRAPA-CPATU resultando em “tipo” de porte baixo, teor de bixina superior a 3,5%. Cultivado no Estado do Pará.

Peruana paulista: tipo vigoroso; teor de bixina médio 2,5%; boa produtividade. Cultivado em diversas regiões, principalmente em São Paulo, Minas Gerais, Bahia e Pará.

Piave: tipo vigoroso; alto teor de bixina superando os 3,0%; média produção. Cultivado no Estado do Pará.

Outras variedades foram testadas no Brasil como focinho-de-rato, pastelão, wagner, tricarpelar; no entanto, essas variedades apresentaram baixa produção e baixo teor de bixina.



Fonte: foto – EMBRAPA (1994).

Figura 2 – Variedades das cápsulas (fruto) do urucuzeiro.

## 2.2 – Produção de urucum no estado da Paraíba

De acordo com os relatos de MELLO & LIMA (1989), o urucuzeiro foi introduzido no brejo paraibano, mais precisamente no município de Bananeiras, pelo agricultor Luiz Bezerra, por volta de 1946. Na Paraíba, o urucum é mais conhecido pelo nome impróprio de Açafraão. Segundo BATISTA (1988), nesse Estado os tipos comumente mais cultivados são vulgarmente denominados de casca vermelha, casca verde, grão preto, bico de calango e galego; esses nomes se baseiam em critérios analógicos, como se explica: grão preto, em função da coloração preta do arilo da semente; bico de calango, em virtude do formato do fruto (cápsula) que lembra o focinho do calango (lagarto muito conhecido no Nordeste); casca verde, casca vermelha e galego, denominações locais em decorrência da coloração da casca das cápsulas, cuja distinção é feita principalmente antes da completa maturação dos frutos a partir da qual ambas adquirem coloração marrom-escuro.

O Estado da Paraíba e o de Minas Gerais foram os principais produtores de urucum até 1989, quando São Paulo tornou-se o principal produtor do Brasil e tem apresentando evolução crescente na sua produção; em 1989, a produção de urucum na Paraíba, segundo dados da EMATER-PB, correspondia a 1.418 toneladas na microrregião produtora.

Na região da cidade de Guarabira, os produtores não conseguem; no entanto, sobreviver com uma área só de urucum, pois um dos maiores entraves para o desenvolvimento da cultura tem sido a falta de acesso a cultivares com teores de pigmento elevados e também pela falta de melhores condições de comercialização do produto e falta de organização em cooperativas dos produtores.

Na tabela 1, verifica-se que a produção de urucum no Estado da Paraíba vem caindo anos após ano. Um dos motivos pode ser a instabilidade da cultura, pois o plantio de urucum é realizado por pequenos produtores, sendo que 88,6% dos plantios apresentam áreas inferiores a dois hectares. Quanto à forma de exploração das áreas, 87% se constituem em proprietários e 13% em arrendatários e outras formas; no entanto, possui importância na composição da renda desses agricultores que também plantam para subsistência, o feijão, a mandioca, o milho e o caju.

Tabela 1 - Área e produção de urucum no Estado da Paraíba.

Ano	Área (ha)	Produção (ton)	Produtividade (kg/ha)
1990	1.032	1.400	1.357
1997	1.485	1.124	757
1998	1.329	608	457
1999	560	336	600
2000	700	510	728

Fonte: EMATER-PB (2001).

### 2.3 – Cultivo

Este gênero consiste de uma única espécie arbustiva, perene, nativa na América tropical e Índia Oriental, *Bixa orellana*; encontra-se ao longo da América tropical em terra rica e solo úmido ao longo das margens da floresta. No Brasil é cultivada na maioria dos estados, sobretudo na Paraíba, Pará, Bahia, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Piauí e Paraná (OLIVEIRA et al. 2004). É comercialmente cultivada nas regiões tropicais por suas sementes; também é plantada para sombrear e para a formação de cercas. As cápsulas de suas sementes, vermelhas, espinhosas, luminosas, de 5 cm de tamanho, são muito decorativas; as flores constituem rica fonte de néctar para as abelhas melíferas. O nome Bixa vem de biche, o nome sul americano para a planta. No Brasil é denominado Urucum.

De acordo com PRESTON & RICKARD (1980), os principais países produtores são: Bolívia, Brasil, Ceilão, Equador, Guiana, Índia, Jamaica, México, Peru, República Dominicana, Suriname e Quênia. Deste Países o Brasil é o maior produtor, seguido do Peru e Quênia.

### 2.4 – Produtividade

De acordo com FRANCO et al. (2002), o custo de produção pode ser totalmente diferente, dependendo da região, uma vez que ocorre variação nos custos de insumo e mão-

de-obra; portanto, os valores devem ser considerados para uma área cultivada com utilização de boa tecnologia e condições climáticas adequadas.

Os parâmetros econômicos para um hectare da cultura de urucum, considerando-se o preço de US\$1,00 por kg de grãos, são indicados na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 – Parâmetros econômicos na produção de urucum.

Ano de cultivo	Produção (kg/ha)	Custo de produção (US\$)	Valor bruto (US\$)	Valor líquido (US\$)
1º	0	734,50	0	-734,50
2º	300	378,60	300	-813,10
3º	600	458,40	600	-671,50
4º	1200	564,80	1200	-36,30
A partir do 5º	1500	564,80	1500	898,90

Fonte: FRANCO et al. (2002).

A produção de bixina (100%) por hectare – em kg; por exemplo: se a produção de grãos/ha foi de 1500 kg e com teor de bixina de 3,0%, logo,  $1500 \times 3,0 / 100 = 45$  kg de bixina/ha a 100% (SÃO JOSÉ et al. 1992).

A quantificação da produtividade da semente de urucum é complexa, porque toda cultura tem necessidades específicas que variam de região para região. De acordo com BARRETO (1994), o rendimento da cultura de urucum varia de acordo com as condições de fertilidade do solo. Para ele tem-se uma produtividade média deve estar entre 1500 a 2000 kg/ha por ano, isto é, com o plantio em plena produção.

O percentual de bixina pode variar de 1 a 4%, em função das variedades; condições climáticas e práticas culturais. Para HART (1964); IGRAM & FRANCIS (1969), a concentração do teor de pigmento das sementes está entre 1 a 6%.

## 2.5 – Colheita e beneficiamento

A colheita do urucum é uma importante operação, que influencia diretamente na qualidade final do produto; nesta operação não há aumento do teor de bixina; no máximo, consegue-se mantê-lo; portanto, o método e a época de colheita decidem a qualidade do produto (OLIVEIRA, 1996).

Os estudos da época de colheita em diversas culturas de valor econômico estão relacionados com o ponto de maturação fisiológica. Segundo POPINIGIS (1977), nas sementes de urucum a maturação compreende em transformações morfológicas, fisiológicas e funcionais que se processam no óvulo fecundado e culmina com o atingimento do peso máximo de matéria seca.

No decorrer do processo de maturação as sementes sofrem modificações no teor de umidade, no tamanho, no peso, no poder de germinação, no vigor e nos teores de proteínas e lipídios. No caso de semente de urucum, é possível que os teores de corantes sejam alterados com o estágio de maturação das sementes, e a sua qualidade fisiológica (KATO et. al. 1992).

A colheita começa logo após os cachos estarem secos, sua retirada da planta é feita manualmente, os cachos são quebrados ou cortados, podendo permanecer no campo, dependendo das condições climáticas para um período de pré-secagem. Na maioria dos casos, os cachos são levados para locais específicos, depois de colhidos, onde é feito o descachopamento, que poderá ser realizado manualmente ou por métodos mecânicos, em que as perdas de bixina são significativas; este procedimento causa a desvalorização do produto, em particular no teor de pigmento, em virtude de sua exposição descontrolada a luz e ao calor e devido à maneira como é feito o descachopamento, visto que no processo se retira boa parte dos pigmentos presentes nas sementes (MELO & LIMA, 1989).

A separação das impurezas é feita por peneiras manuais ou mecânicas existentes na colheitadeira, conforme mostrado na Figura 3. Um fator significativo a ser considerado nesta etapa é a necessidade de uma boa regulagem do equipamento, devido à fragilidade e, por estar na parte externa da semente, o atrito provocado pelo equipamento pode causar perdas no quantitativo do teor de pigmento, comprometendo as etapas seguintes.



fonte: foto – Noel Alves Julião

Figura 3 – Colheitadeira utilizada para extração de sementes.

## 2.6 – Secagem

A secagem é uma tecnologia amplamente utilizada pelas indústrias, com a finalidade de aumentar a vida útil dos produtos, permitindo também o transporte e armazenamento sem a necessidade de refrigeração. A remoção do teor de água provoca diminuição da atividade de água do produto, inibe o desenvolvimento de microrganismos e retarda as deteriorações de origem físico-químicas (CANO-CHAUCA et al., 2004). A perda de massa que ocorre quando um alimento é seco, diminui consideravelmente os custos de transporte e manuseio (KOMPANY et al., 1990). É uma operação unitária imprescindível para a produção de sementes com boa qualidade, mais é necessário que os secadores utilizados neste processo seja bem otimizado afim de não promover perdas significativas nas sementes. Os secadores podem ser construídos de diversos tipos, desde que atendam as necessidades requeridas pelos os produtos (GUEDES & FARIA, 2000).

A redução do teor de água, através da secagem é uma das mais importantes operações no processamento de grãos, preservando-lhes a qualidade e o valor nutritivo

para consumo como alimento e garantindo a germinação como semente; portanto, para esta operação ter êxito e alcançar a integridade do produto, tem-se que tomar alguns cuidados que segundo Fonseca et al., citado por OLIVEIRA (2000), consistem na manutenção da qualidade das sementes começando-se no campo, colhendo-as no momento certo e evitando que fiquem expostas a chuvas, a insetos e as temperaturas desfavoráveis. Uma vez colhidas, especial atenção deve ser dispensada à secagem, ao beneficiamento e ao armazenamento, pois essas práticas podem afetar a qualidade do produto, se não forem bem conduzidas.

ROSSI & ROA (1980), afirmam que a secagem de produtos agrícolas consiste em, logo após seu amadurecimento fisiológico, se remover grande parte da água inicialmente contida no produto, a um nível máximo de água no qual este possa ser armazenado em condições ambientais durante longos períodos, normalmente maiores que três anos, sem perda de suas propriedades nutricionais e organolépticas de sabor e aroma; tal feito é conseguido pela criação de condições desfavoráveis ao desenvolvimento de microrganismos no produto e pela quase total eliminação de suas atividades metabólicas.

A secagem também proporciona outras vantagens para o produtor, tais como:

- ü Permite a antecipação da colheita, o que reduz as perdas causadas por intempéries e pela fragmentação natural do grão.
- ü Planejamento do período de colheita para se fazer melhor uso do maquinário e da mão-de-obra.
- ü Possibilita o armazenamento em longo prazo sem ocorrer a sua deterioração.
- ü Permite que os produtores tirem vantagens dos preços mais altos, poucos meses depois da colheita.
- ü Mantém a viabilidade do grão, uma vez que, removendo a umidade, a possibilidade de aquecimento natural – com redução ou destruição subsequente da germinação é diminuída.

ü Permite ao produtor comercializar um produto de melhor qualidade.

A suscetibilidade das sementes aos danos mecânicos varia com a espécie, formas de plantio, com o teor de umidade e com a temperatura do ar de secagem; além desses fatores, as operações inadequadas de colheita e secagem com ar aquecido tornam as sementes mais suscetíveis a danos mecânicos (CLASER, 1995).

A secagem de um material pode ocorrer em dois ou mais períodos. Para materiais com umidade elevada existe, inicialmente, um período no qual a superfície do sólido se apresenta coberta com uma película de umidade e a água evapora do material, a mesma temperatura de bulbo úmido do ar; neste período, a secagem ocorre sob taxa constante de migração de umidade, em que a resistência interna ao transporte de umidade é muito menor que a resistência externa de remoção de vapor de água da superfície. Após isto, há um ou mais períodos em que os mecanismos internos de migração de umidade são controladores do processo de secagem reduzindo continuamente a taxa de secagem (FORTES & OKOS, 1980).

Segundo FARIA (1998), estão citados na literatura vários processos de secagem de urucum que incluem desde a secagem natural diretamente dos cachos ou das sementes em lonas estendidas no solo, em pisos de asfalto ou cimento; citam-se, ainda, processos em que se utilizam secadores solares e outros processos, envolvendo a secagem artificial, através de ar aquecido pela queima de combustíveis ou por meio de resistências elétricas, até a secagem dielétrica, utilizando-se energia de microondas.

Basicamente, pode-se relatar que a secagem consiste na evaporação de água contida nos grãos; mediante a ação de determinada temperatura, podendo ser realizada por meio natural ou artificial. A secagem natural é realizada pela ação do vento e do sol, para a remoção da umidade das sementes; tal processo é limitado pelo clima. Que envolvem determinadas condições de umidade relativa e temperatura do ar. Apesar de apresentar baixo custo, é um método lento e as sementes não devem ser expostas em camadas superiores a 4-6cm, com revolvimento periódico (MAIA, 1995). Este processo apresenta desvantagens que decorrem do intensivo uso de mão-de-obra, uma vez que as operações geram baixo rendimento e o processo é totalmente dependente das condições climáticas disponíveis (CARVALHO, 1994).

Na secagem artificial, Figura 04, a fonte de calor pode ser variável. O que caracteriza um método como artificial é o fato de que o processo é executado com o auxílio de alternativas mecânicas, elétricas ou eletrônicas e o ar, que atravessa a massa de sementes, é forçado. Esta forma de secagem apresenta as vantagens de permitir o controle da temperatura, do fluxo do ar de secagem e do tempo de exposição das sementes ao ar aquecido, fatores fundamentais para garantir a eficiência do processo (CAVARIANI, 1996).

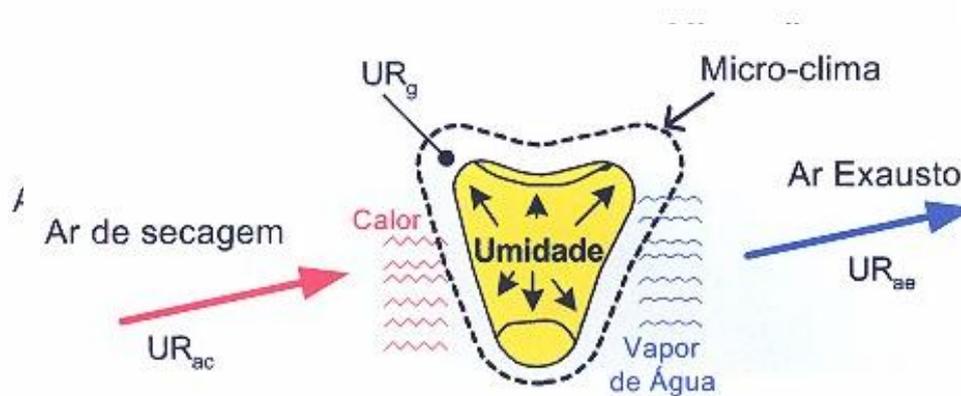


Figura 4 – Demonstração do sistema de secagem.

Em ambos os processos de secagem são necessários o contato mínimo das sementes com os equipamentos, para não haja perdas significativas no teor de bixina. A análise da cinética de secagem fornece informações sobre o comportamento da transferência de massa entre as sementes e o agente de secagem; normalmente, o ar atmosférico, é de fundamental para o projeto e simulação dos secadores artificiais (FARIA & ROCHA, 2000). De acordo com GUEDES & FARIA, (2000) a redução do teor de água das sementes de urucum de um nível alto para um nível adequado é necessário também que se reduza adequadamente o teor de água das sementes do urucum colhido com alto teor de umidade, para melhor conservação de suas propriedades físicas e fisiológicas durante o período de armazenamento. Um típico secador utilizado para a redução do teor de água das sementes de urucum está apresentado na Figura 5.



Fonte: foto – Noel Alves Julião.

Figura 5 – Secador utilizado para secagem das sementes.

Para obtenção de pigmento micro encapsulado extraído das sementes de urucum, tem-se usado secadores do tipo "Spray Dryer" que tem por princípio, a atomização ou pulverização do pigmento a ser desidratado em imperceptíveis partículas. Este tipo de desidratador é muito utilizado na indústria de alimentos para secagem de produtos na forma líquida ou pastosa.

Para obtenção de pigmento seco de urucum podem ser empregados secadores pneumáticos "Flash Dryer", apresentado na Figura 6. Esses tipos de secadores são adequados especialmente a sólidos compactos, resultantes dos processos de filtração, decantação e centrifugação, em que se deseja principalmente, a remoção do teor de água para obtenção de pós-secos.

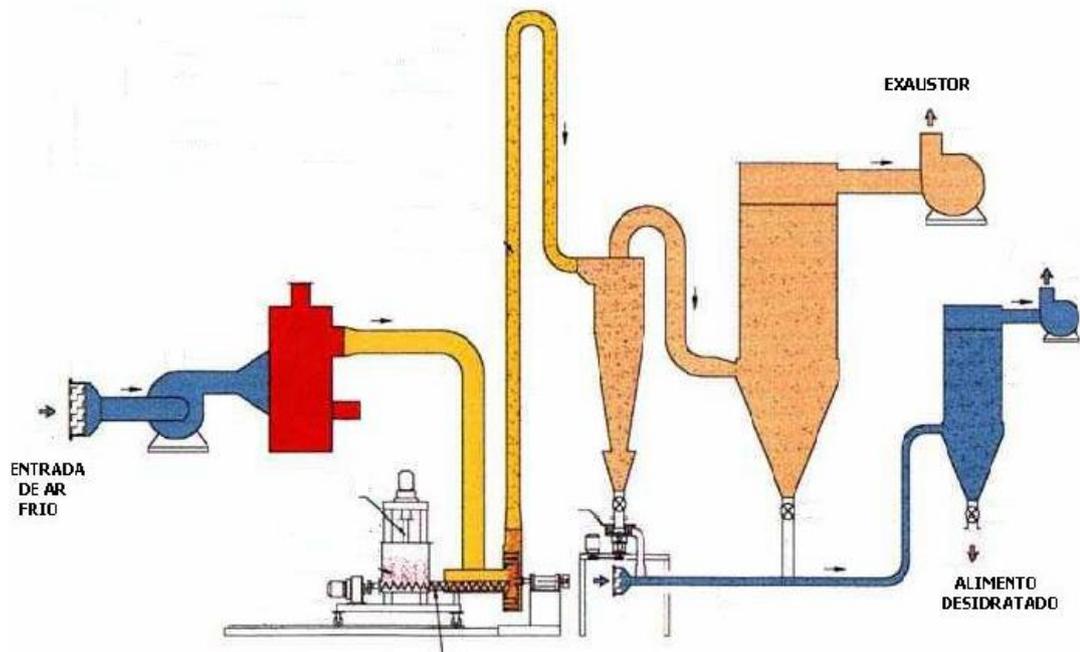


Figura 6 – Esquema de um secador do tipo flash dryer.

A secagem térmica da torta de urucum promove redução da água do produto através da sua evaporação para um meio insaturado e também tem a função de padronização. A secagem da torta é realizada sob condições não variáveis, o que difere da maioria dos secadores industriais.

O volume de semente é muito grande em relação à quantidade de pigmento presente, o que requer o emprego de grande quantidade de solvente; desta forma, quando se deseja o extrato na forma seca, faz-se necessário promover a diminuição do teor de água pelos métodos de secagem sem provocar a degradação do corante, uma vez que é muito sensível a temperatura excessiva. Neste caso, pode formar complexos de isomerização e degradação, tornando-se um produto com pouco valor comercial (PRESTON & RICKARD, 1980).

Para produzir corante de urucum na forma de pó, a secagem por aquecimento é o método mais viável economicamente em razão de apresentar custos relativamente baixos e também pelo fácil controle de processo. A temperatura de secagem adotada no sistema deve ser suficiente para promover o controle microbiológico, mas sem provocar

degradação da bixina, conforme resultado apresentado por GUIMARÃES (1986), ao afirmar que a bixina é bastante estável ao calor até temperatura em torno de 100°C.

### 2.6.1 – Cinética de secagem

A obtenção da cinética de secagem é de fundamental importância para a modelagem matemática da operação e para o projeto de secadores convectivos.

É através deste estudo que se estabelecem a equação que representam a variação do teor de umidade em função do tempo de secagem para os diferentes períodos de taxa de secagem, que podem ser do período de aquecimento, a taxa de secagem constante e período a taxa de secagem decrescente. Esses períodos aparecem dependendo do teor de umidade inicial do material quando é submetido a secagem e das condições operacionais do secador.

A cinética de secagem possibilita, ainda, a determinação do mecanismo predominante na transferência de massa do material para o fluido e as respectivas equações matemáticas correspondentes.

Grãos de cereais raramente exibem período de secagem a taxa constante, a menos que sejam colhidos em estado muito imaturo ou tenham água condensada sobre sua superfície (FORTES & OKOS, 1980).

O período de secagem a taxa decrescente pode ser bem mais amplo que o período a taxa constante, podendo ser subdividido em dois ou mais períodos. A vazão do gás que influencia a taxa de secagem constante torna-se menos importante à medida que a velocidade diminui. O período a taxa decrescente termina quando se atinge o teor de água de equilíbrio, ou seja, toda água existente no material fica em equilíbrio termodinâmico com o vapor contido no meio de secagem (FORTES & OKOS, 1980).

O período a taxa decrescente é representado por várias teorias. As teorias de difusão da água em sólidos surgem para explicar os mecanismos de migração de umidade no interior desses sólidos, durante o período a taxa decrescente. FORTES & OKOS (1980), descrevem detalhadamente a teoria da difusão, da capilaridade, da vaporização-

condensação, teoria de Kischer, de Luikov, de Philip e de DeVries, sendo que a teoria de Luikov é a mais difundida.

O estudo em camada fina é o mais empregado para determinação da cinética de secagem em que, uma camada de material é submetida ao ar de secagem embora, a temperatura, umidade relativa e a velocidade permaneçam constantes, ou seja, as condições do fluido de secagem podem ser consideradas não alteradas quando em contato com o sólido; assim, é possível a determinação de parâmetros de secagem e equações para a taxa de secagem (FERREIRA, 2003).

Os resultados obtidos através do estudo em camada fina são indispensáveis na predição das equações de taxa de secagem utilizadas na modelagem dos fenômenos de transferência de calor e massa, em leitos de camada espessa (MASSARANI & TELLES, 1992).

Estudos sobre a cinética de degradação em função das condições de processamento permitem escolher processos alternativos ou operações mais eficientes para minimizar perdas de qualidade; além disso, fornecem informações sobre a degradação no período de armazenagem, permitindo estimar a vida de prateleira do produto (FRANZEN et al. 1990).

O estudo de sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, podem ser feitos por simulação matemática. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que representa satisfatoriamente a perda do teor de água do produto durante o período de secagem (JUNIOR & CORREA, 1999).

Na literatura se encontram vários métodos propostos para se analisar a secagem em camada fina de produtos higroscópicos: os teóricos, os semi-teóricos e os empíricos que se encontram na Tabela 3 (JUNIOR & CORREA, 1999).

Tabela 3 – Principais equações de cinética de secagem encontrada na literatura citada por GUEDES &amp; FARIA (2000).

Modelos	Referência
$X_r = \exp(-Kt)$ , onde $K = a \exp(-b/T)$	LEWIS (1921)
$X_r = \exp(-Kt^n)$ , onde $K = a \exp(-b/T)$	PAGE (1949)
$t = a \ln(X_r) + b[\ln(X_r)]^2$ , onde $a = c + dT$ e $b = e \exp(-fT)$	THOMPSON et al., (1968)
$X_r = \exp[-(Kt)^n]$ , onde $K = a \exp\left(a + \frac{b}{T}\right)$	OVERHULTS et al., (1973)
$X_r = c \exp(-Kt)$ , onde $K = a \exp(-b/T)$	BROOKER et al. (1974)
$X_r = c[\exp(-Kt) + (1/9)\exp(-9Kt)]$ , onde $K = a \exp(-b/T)$	HENDERSON et al. (1968)
$X_r = (a + bT)^{-2}$ , onde $a = c \exp(-d/T)$ e $b = e \exp(-f/T)$	MOTTA LIMA et al. (1995)
$X_r = a + (bt + ct^2 + dt^3) \exp(-e/T)$	MOTTA LIMA et al. (1995)

### 2.6.2 – Atividade de água

Controlar a quantidade de água livre nos alimentos é uma das técnicas mais antigas para preservação dos alimentos. O termo atividade de água ( $a_w$ ) foi criado para denominar a água disponível para crescimento microbiano e reações que possam deteriorar o alimento (DITCHFIELD, 2000); é definida como a razão entre a pressão parcial de vapor da água no material e a pressão de saturação da água ou pressão de vapor da água pura na mesma temperatura do sólido. A atividade de água também pode ser expressa em termos de umidade relativa de equilíbrio (URE), sendo esta numericamente igual a  $a_w$  expressa em percentual, conforme a Equação 1, (Labuza et al., citados por LIMA et al. 2000).

$$a_w = \frac{URE}{100} \quad (1)$$

Através da atividade de água pode-se avaliar o estado de conservação de um alimento, o tipo de microrganismo que nele se pode desenvolver, suas possíveis reações de deterioração e o seu tempo de prateleira (LIMA et al. 2000); desta forma, as operações de secagem têm sido utilizadas pelas indústrias de processamento de alimentos para uma eficiente preservação dos produtos finais, durante longos períodos (SILVA et al. 2003).

O conhecimento dos teores de umidade inicial e de equilíbrio e a correta determinação de sua isoterma de adsorção, são informações fundamentais na escolha de uma embalagem que ofereça ao produto o período máximo de sua estabilidade. A umidade relativa de equilíbrio é aquela em que o produto nem absorve nem cede um quantitativo de água (TEIXEIRA NETO et al. 1991).

O teor de água de equilíbrio de um produto pode ser definido como sendo o teor de água resultante de sua exposição a um ambiente com condições de temperatura e umidade relativas controladas, por um período de tempo suficiente para que ocorra o equilíbrio; assim, a água contida nas sementes deverá estar em equilíbrio com determinada umidade relativa do ar, a uma mesma temperatura (CHRIST, 1996).

Normalmente, dois métodos são utilizados para determinar as curvas do teor de água de equilíbrio (BROOKER et al. 1992): o método estático e o método dinâmico. No método estático, o teor de umidade de equilíbrio entre a semente é atingido sem que exista uma movimentação do ar ou da semente; no método dinâmico, o ar, ou a semente, ou ambos, estão em movimento até que o equilíbrio seja atingido (DITCHFIELD, 2000).

A presença da água no produto pode ser medida de diferentes formas, mas nem todos os métodos indicam a disponibilidade da água para os microrganismos, uma vez que nem toda a água do produto está igualmente disponível. A disponibilidade da água em materiais higroscópicos, tais como frutos e derivados, é mais indicada pela atividade de água ( $A_w$ ), ou pelo teor de água de equilíbrio com a umidade relativa do ar ambiente. A atividade de água e a umidade relativa, quando se estabelece o equilíbrio, são numericamente iguais (BROOKER et al. 1992). De acordo com RESENDE et al. (2006), a relação entre o teor de água de um produto e a umidade relativa de equilíbrio para uma temperatura específica, pode ser expressa por meio de equações matemáticas denominadas isotermas ou curvas de equilíbrio higroscópico; desta forma, a determinação do teor de

água de equilíbrio exerce um papel fundamental em processos de secagem (SILVA et al. 2005); esses modelos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos matemáticos utilizados para ajuste dos dados de umidade de equilíbrio por meio da análise de regressão.

Modelo	Equação
Henderson	$U_e = (\ln(1 - UR)/(-a.(T + 273)))^{(1/b)}$
Henderson modificada	$U_e = ([\ln(1 - UR) - K.(T + D)]^{1/N})$
Henderson modificada por Cavalcanti Mata	$U_e = ([\ln(1 - UR) - K.(T)^N]^M)$
Cavalcanti Mata	$U_e = (\log(1 - A_w)/(a \times (T - b)))^{(1/c)}$
GAB	$U_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$
Oswin	$U_e = (a + bT) \left( \frac{A_w}{(1 - A_w)} \right)^c$
Sigma-Copace	$U_e = \exp[a - (bT) + (c \exp(a_w))]$

a, b, e c são constantes do modelo;  $U_e$  é a umidade de equilíbrio (base seca);  $A_w$  é a atividade de água (decimal) e T é a temperatura (°C).

Segundo BOBBIO & BOBBIO (1995), existem dois tipos de água presentes em um alimento: a água livre, fracamente ligada ao substrato e que funciona como solvente, permitindo o crescimento de microrganismos e reações químicas, e que é eliminada com relativa facilidade; e a água combinada, que está fortemente ligada ao substrato mas difícil de ser eliminada, e não é utilizável como solvente; portanto, não permitindo o desenvolvimento de microrganismos e retardando as reações químicas.

CASTRO et al. (2000), determinaram o teor de umidade de equilíbrio higroscópico e o calor latente de vaporização nas sementes de urucum pelo método estático. As sementes de urucum foram submetidas as temperaturas de 10, 20 e 30°C e umidades relativas de 33, 60, 70, 75 e 85%. Os dados experimentais dos teores de umidade de

equilíbrio foram ajustados utilizando-se as equações de Henderson modificada e de Henderson modificada por Cavalcanti Mata, e para o calor latente de vaporização a equação ajustada foi ( $C_{LV} = (606 + 0,57T)(1 + a \exp(bUe))$ ). Os autores concluíram, que o tempo necessário para as sementes de urucum atingirem o teor de água de equilíbrio foi de 20 dias.

LIMA et al. (2000), analisaram o comportamento higroscópico de sementes de urucum, através das isotermas de adsorção de água para as temperaturas de 15, 25 e 35°C, utilizando o método de aproximação gravimétrica estática, sob vácuo, em ambientes com umidades relativas constantes na faixa de 11 a 88%, obtidas através de soluções salinas saturadas. As análises das isotermas de adsorção para as temperaturas estudadas permitiram concluir que o material pode ser mantido com teores de água em base seca inferiores a 8%, em ambientes com umidade relativa de até 60% ou atividade de água inferior a 0,60.

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de água mas, sim, a disponibilidade da água para o crescimento de microrganismos e reações químicas. O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado na área de alimentos, para quantificar esta disponibilidade (COULTATE, 1996).

A atividade de água tem sido considerada propriedade fundamental no controle de qualidade nos alimentos, uma vez que expressa o teor de água que se encontra no estado livre (NETO et al 2005).

## 2.7 – Classificação

A classificação define as características de qualidade do produto a ser comercializado. Na Tabela 5 se encontram dados para efeito de padrões a serem adotados, consideram-se:

1. Teor de bixina: percentual de pigmento.
2. Teor de água: quantidade de água presente na amostra em relação a sua massa total.

3. Impurezas: no processo de limpeza das sementes, fragmentos do próprio produto e de outros materiais que não foram removidos.

4. Material estranho: sementes de outros vegetais, e outros fragmentos que não fazem parte da planta do urucuzeiro.

Tabela 5 – Classificação das sementes de urucum (OLIVEIRA, 1990).

Especificação	Classe		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3*
Teor de bixina (%)	> 2,5	2,0 – 2,5	< 1,8
Teor de água (%)	≤ 10	10 – 14	> 14
Impurezas (%)	< 5,0	< 5,0	> 5,0
Material Estranho	Ausente	Ausente	Presente

\* Considerado fora da especificação.

## 2.8 – Armazenamento

O processo de ensacamento é feito em sacos de polipropileno, denominado de ráfia com 50kg em média e também em silos metálicos, conforme visto na Figura 7..

O armazenamento das sementes deve ser feito, em local bem ventilado com pouca luz e sobre estrados de madeira ou de plástico. No armazenamento se deve evitar a contaminação pela presença de vetores (roedores e insetos). De acordo com FALESI (1987), para que a semente possa ser armazenada em boas condições de conservação, evitando-se o desenvolvimento de fungos e microrganismos que provocam redução na qualidade do produto, recomenda-se que seu teor de água não seja superior de 10 a 12% em base úmida.

Segundo STRINGHETA et al. (1999), a bixina diminui sensivelmente em função do tempo de armazenamento; no entanto, para manter o teor de pigmento nas sementes deve-se ter condições satisfatórias de armazenamento para este tipo de produto.

De acordo com PEDROSA et al. (1999), que estudaram os efeitos do período e do tipo de armazenagem sobre os teores de bixina e proteína em sementes de urucum armazenadas em silos de zinco e em sacos de nylon, os teores de bixina, como a de proteína diminuem com o período de armazenagem das sementes.



Fonte: foto – João A.B. dos Santos.

Figura 7 – Sementes de urucum armazenadas em saco rafia com 50kg.

## 2.9 – Comercialização

A comercialização das sementes tem dois segmentos distintos: parte segue para a fabricação de corante nas indústrias nordestinas e outra parte para as indústrias de produção de corantes naturais.

Em 1999 a produção brasileira de sementes de urucum se situava em torno de 10.000 a 12.000 ton/ano, de cujo total cerca de 60% eram destinados à fabricação de corante, 30% à fabricação de corantes e apenas 10% destinados à exportação (FRANCO et al. 1989).

A Tabela 6 contém dados de produção brasileira, por região, para sementes de urucum.

Tabela 6 – Produção brasileira por região de semente de urucum.

Regiões brasileiras	Área destinada à colheita (ha)	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (ton)	Rendimento médio (kg/ha)	Valor (1000 R\$)
Norte	3510	3510	4088	1164	7475
Nordeste	3532	3529	3586	1016	4360
Sudeste	3518	3418	4387	1283	9190
Sul	1026	1026	1112	1083	1668
Centro-Oeste	409	409	263	643	377
Total (Brasil)	11995	11892	13436	1129	23070

Fonte: IBGE (2004).

No mapa geográfico do Brasil, conforme a Figura 08, se acham apresentados os estados e as regiões que mais produzem sementes de urucum:



Norte (Rondônia): 2258 ton.  
 Nordeste (Paraíba): 1190 ton.  
 Sudeste (São Paulo): 2984 ton.  
 Sul (Paraná): 1112 ton.  
 Centro-Oeste (Mato Grosso do Sul) 125 ton.  
 Destaque: (Pará): 1718 ton.  
                   (Bahia): 1842 ton.  
                   (Minas Gerais): 927 ton.

Fonte: IBGE (2004).

Figura 08 – Mapa geográfico do Brasil com os Estados maiores produtores de urucum.

Um dado significativo no mercado de sementes de urucum diz respeito ao crescimento por alimentos no seu estado “in natura”, como uma das formas de se ter alimentos coloridos por meios naturais, através do uso de bixina, além da grande procura pelas indústrias de coméstico e farmacêutica.

Os preços das sementes de urucum no mercado nacional variam entre de R\$ 600-1.000 por tonelada, onde as empresas estão exigindo um teor mínimo de 2,5% de bixina (OLIVEIRA, 1989). No mercado internacional os preços oscilam de U\$ 500-2.500 por tonelada (LANCASHIRE, 2004). Dependendo da qualidade das sementes e do teor de bixina, o produtor pode conseguir um preço além dos normalmente praticados no mercado (KISS, 1998).

Atualmente, o Brasil figura como terceiro maior exportador mundial, perdendo apenas para o Peru e Quênia; no entanto, a qualidade do produto interno no mercado internacional ainda é considerada ruim.

Tabela 7 – Estimativas de quantidade de grãos de urucum comercializados no mercado mundial, pelos principais países exportadores.

Países exportadores	Conceito na qualidade	Toneladas
Peru	Excelente	3.000
Quênia	Excelente	2.500
Brasil	Ruim	900
Índia	Ruim	600
República Dominicana	Ruim	300
Equador	Excelente	300
Guatemala	Excelente	200
Belize	Ruim	70
Total		7.870

Fonte: ADEX (1988).

O preço dos corantes do urucum praticado no mercado mundial, está em torno de U\$ 50 por quilograma de produto, isto para bixina com concentração de 30%; para cada 1% de bixina a mais na concentração, seu preço aumenta em U\$ 1 (CH. HANSEN, 2000).

## 2.10 – Tecnologia de extração dos pigmentos

Apesar de conhecido há muito tempo e utilizado nas mais diversas formas, o urucum só agora tem sido objeto de estudos, são raros e inexpressivos os trabalhos científicos sobre a sua industrialização. A bixina apresenta a propriedade de ser lipossolúvel e, portanto sujeita a extração com diversos solventes orgânicos, dentre os quais os mais utilizados são: clorofórmio, acetona, propilenoglicol e o etanol. PAVISA et al. (1982), utilizaram uma mistura de clorofórmio, acetona e isopropanol. Para FREUND et. al. (1988), são três métodos comercialmente utilizados para extração de pigmentos das sementes de urucum: extração por hidróxidos (sódio ou potássio), que converte o carotenóide em éster molecular; extração em óleos comestíveis e extração com solventes orgânicos que têm o pigmento na forma mais pura. COSTA & CHAVES (2005) utilizaram, para extração de bixina, acetona, hexano, hidróxido de sódio e carbonato de cálcio.

### 2.10.1 – Extração mecânica

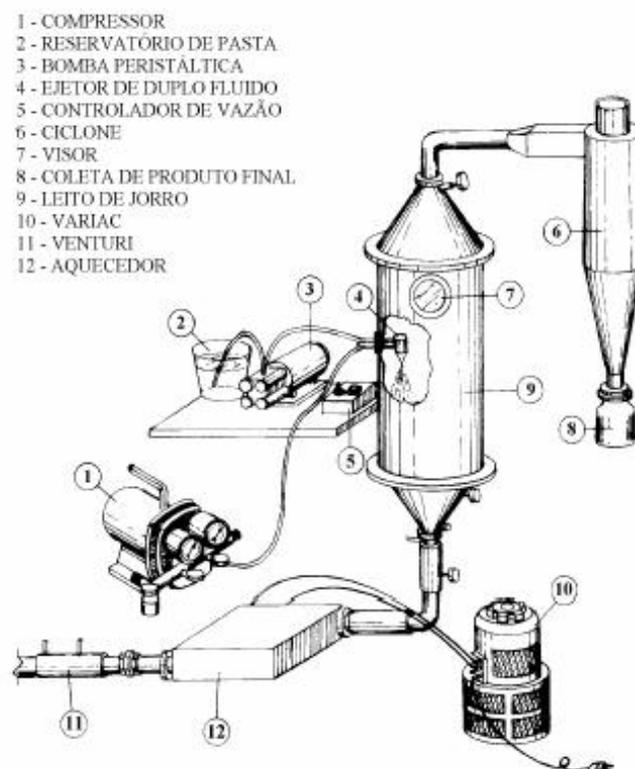
De acordo com RÍO & ROLDÁN (1994), além dos processos de extração por solventes, os pigmentos presentes nas sementes de urucum também podem ser extraídos por processos mecânicos que promovem a raspagem ou a fricção dos grãos visando à separação da camada externa que contém o pigmento.

Os processos de extração mecânica consistem, em geral, de técnicas físicas que promovem a raspagem ou o atrito entre os grãos visando à separação da sua camada externa, que contém o corante, o qual é obtido na forma predominante de bixina. De forma geral, os produtos atualmente obtidos por esses processos apresentam baixos teores de bixina; por outro lado, a nível da tecnologia atual, junto à porção externa retirada por esses processos ainda se juntam as impurezas contidas nas sementes reduzindo ainda mais, a pureza dos pigmentos obtidos (CANTO et al. 1991).

ALSINA et al. (1996); MASSARANI et al. (1992); GUIMARÃES et al. (1989), estudaram a produção de um concentrado em pó de bixina através do atrito em leito de jorro.

ALVES (2002), estudou a extração de bixina das sementes de urucum empregando moinho de bolas e observou que o aumento de duas para quatro horas no tempo de processo, aumentou o rendimento de extração, de 4,86% para 14,83%, e a fração granulométrica de 100 a 250 mesh, apresentava os maiores teores de bixina.

TAVARES et al. (1999) analisaram a influência do uso do tubo “draft”, da vazão de ar de jorro e da carga de sementes de urucum no processo de extração mecânica da bixina em um leito de jorro de geometria cônica-cilíndrica e notaram, nos resultados obtidos, que a carga do material não influenciou na produtividade. A presença do “draft” aumentou consideravelmente a produtividade e três variáveis estudadas influenciaram significativamente o teor de bixina do produto final, conforme visto na Figura 9.



Fonte: TAVARES et al. (1999).

Figura 9 – Representação esquemática do equipamento de extração mecânica de bixina em leito de jorro.

## 2.10.2 – Extração lipossolúvel

Outros solventes bastante utilizados em escala industrial para extração do corante de urucum, são os óleos comestíveis [MURTHI et al. 1989; BHALERAO & IYA, 1963; CHIRINO et al. 2002; FIGUEIREDO et al. 2000]. É um método bastante utilizado em escala industrial (PASCHOINI, 2000).

Na extração da bixina por óleo comestível, os grãos de urucum são, inicialmente, pesados e colocados em recipiente extrator provido de agitador, juntamente com o solvente extrator óleo comestível. O óleo enriquecido com bixina é submetido às etapas de concentração e remoção de impurezas físicas, obtendo-se um corante predominante de bixina dissolvida em óleo (CANTO et al. 1991).

FIGUEIRÊDO, et al. (2000), avaliaram a eficiência da extração da bixina nos grãos de urucum imersos em óleo de soja, sob agitação mecânica, na proporção de 20 gramas de grãos de urucum em 10mL de óleo de soja sob agitação durante 15 minutos, a temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C. A utilização de temperaturas entre 30°C e 70°C, nas condições adotadas nos ensaios, não exerceu qualquer influência sobre a eficiência da extração de bixina.

O principal corante extraído utilizando-se óleo ou gorduras das sementes de urucum é o carotenóide bixina, indexado com o número 75120 EEC No (WHO/FAO, 1976). Conforme visto na Figura 10.

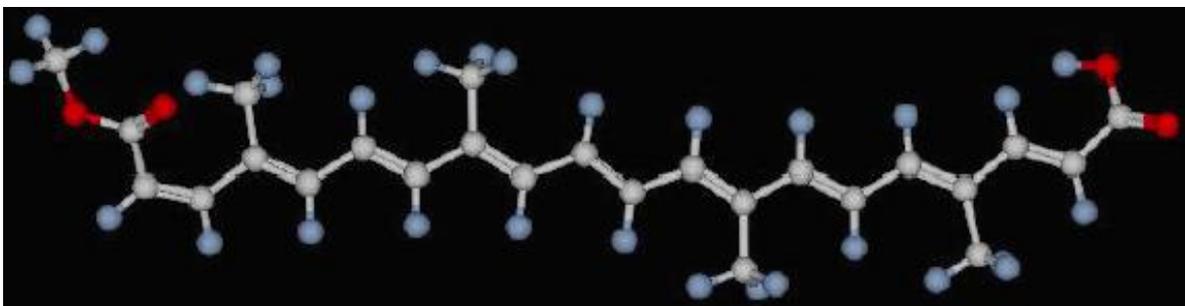


Figura 10 – Estrutura molecular da bixina (ALVES, 2005).

### 2.10.3 – Extração hidrossolúvel

O uso de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio ou de potássio na extração dos pigmentos, tem sido estudado por vários autores: [PRESTON & RICKARD,1979; BHALKAR & DUBASH, 1983; REITH & GIELEN, 1971; PIMENTEL & STRINGHETA, 1999; POVOA, 1992; ALVES et al., 2006]. De acordo com REDDY (1976), o método de extração com soluções alcalinas é um dos mais econômicos e eficientes.

O extrato de urucum hidrossolúvel pode ser preparado diretamente pela extração dos corantes presentes nas sementes, usando-se co-solventes e solução alcalinas. O produto final é, usualmente, uma solução aquosa contendo sais de potássio ou sódio de norbixina. A acidificação do extrato alcalino possibilita a precipitação da norbixina (WOOD et al.1991).

O maior corante obtido através de processos aquosos alcalinos, é a norbixina. Conforme visto na Figura 11.

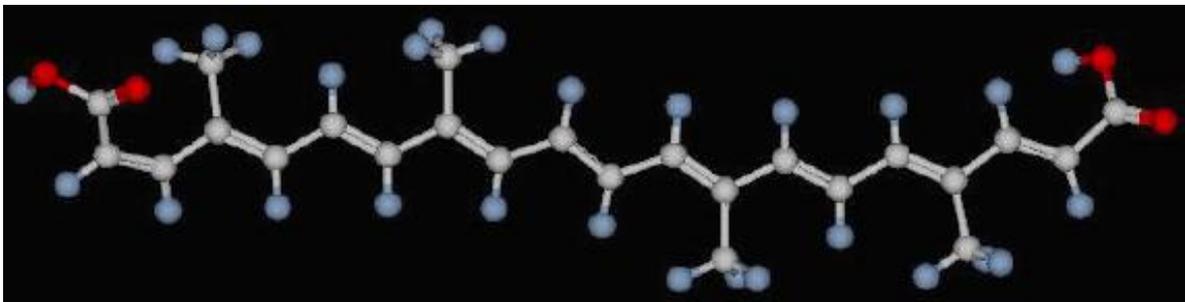


Figura 11 – Estrutura molecular da norbixina (ALVES, 2005).

### 2.10.4 – Extração por solventes

Vários são os processos para extração de corante de urucum, utilizando-se solventes orgânicos. É importante levar em consideração o produto final a ser obtido e grau de pureza desejado. Na obtenção em grande escala também é conveniente seu valor econômico, pois este fator é que determina a viabilidade industrial.

VERÍSSIMO et al. (2006), utilizaram álcool etílico como solvente de extração pela facilidade de obtenção, baixo custo no Brasil, quando comparado com outros solventes e ainda pela seletividade da oleorresina. Do processo de extração de corante de urucum com álcool etílico comercial, obtiveram rendimento de 4% de corante em pó, cujo diâmetro médio das partículas foi de 28 $\mu$ m.

PRESTON & RICKARD (1980), extraíram o corante de urucum com acetona como solvente. O processo de purificação pode ser feito através de outros solventes. O principal carotenóide presente foi a bixina, na forma cis e trans.

PEIXOTO et al. (2004), utilizaram misturas de etanol:água (7:3) e hidróxido de sódio 0,1 molar imerso com sementes de urucum, por período de 24 horas; depois de filtrado, adicionaram silicone coloidal e maldotextrina na proporção de 50% e 1% respectivamente; o etanol foi evaporado, resultando um extrato seco com 8,5% de pigmento.

TOCCHINI & MERCANDANTE (2001), utilizaram lavagens sucessivas de metanol para extração de pigmentos presentes em coloríficos existentes no mercado, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência, para determinação de bixina e de norbixina e notaram variações nos valores entre lotes da mesma marca, enquanto observaram grande diferença em relação às variedades analisadas.

#### 2.10.5 – Extração por fluido supercrítico

Outro método não convencional utilizado para a extração dos corantes das sementes do urucum, é pela utilização de dióxido de carbono supercrítico, em diferentes condições de pressões e temperaturas [DEGNAN et al., 1991; CHAO et al., 1991; ANDERSON et al., 1997; ANDERSON et al., 1998; SPEARS, 1988; KING & BOTT, 1993; PESSOA, et al., 2006].

O co-solvente é um terceiro componente adicionado à mistura supercrítica, em pequenas quantidades e que proporciona um aumento significativo na solubilidade do soluto. O uso de co-solvente foi um passo importante para a viabilidade da técnica de extração por

fluido supercrítico, como meio de separação, principalmente quando se trata de compostos com elevados pesos moleculares.

A solubilidade de muitos compostos orgânicos aumenta muito quando se adiciona um modificador (co-solvente) ao processo. Para uma pequena quantidade (1 a 5%), as propriedades críticas e a densidade da mistura não mudam significativamente. O objetivo do uso de um co-solvente é interagir mais fortemente com os componentes objeto de extração, facilitando a separação. O co-solvente aumenta a seletividade, mantendo a solubilidade sensível a pequenas mudanças na temperatura e na pressão (SILVA, 1999). A Figura 12 representa um fluxograma de extração por fluido supercrítico (PESSOA et al. 2006).

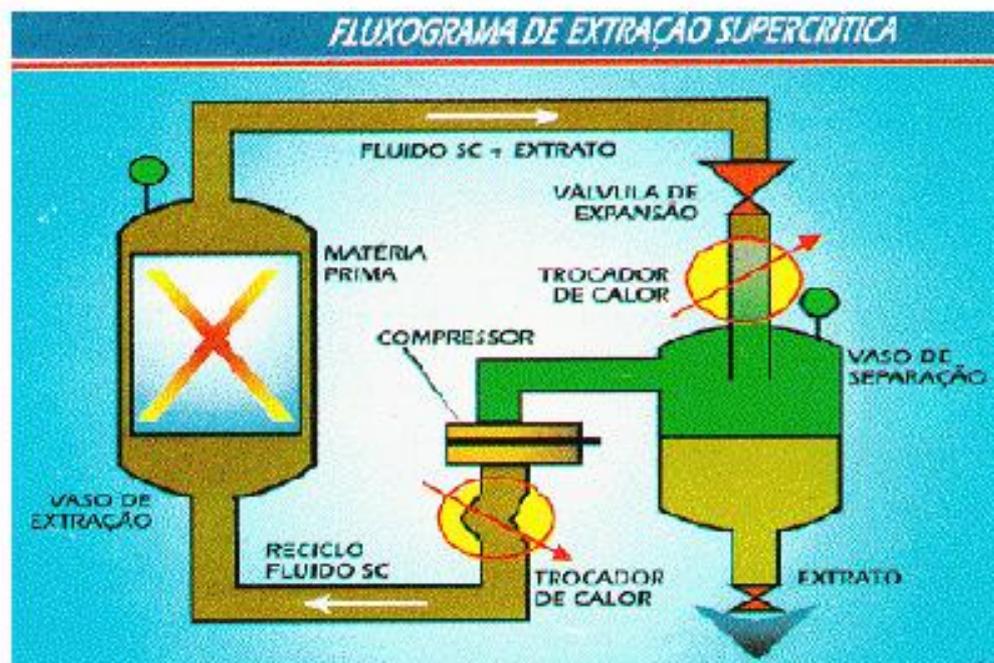


Figura 12 – Fluxograma do processo de extração por fluido supercrítico (PESSOA et al. 2006).

De uma forma geral, a Tabela 8 constam os tipos de processos de extração para obtenção de diversos tipos de corantes (KATO et al. 1998).

Tabela 8 – Processos de extração para obtenção de diversos tipos de corantes de urucum (KATO et al. 1998).

Processo	Descrição	Obtenção
	Extração mecânica à quente.	
Recristalização	Centrifugação do pigmento após filtração. Secagem e recristalização com ácido acético.	Bixina cristalina
	Extração direta com óleos vegetais.	Bixina lipossolúvel.
	Extração com solventes orgânicos.	Pigmentos totais.
Químico	Extração com carbonato de sódio.	Pigmentos totais.
	Extração com hidróxido (sódio e potássio).	Norbixatos (sódio ou potássio)
	Fricção das sementes.	Pigmentos totais.
Físico	Extração com fluídos pressurizados (CO <sub>2</sub> supercrítico).	Bixina

#### 2.11 – Propriedades dos pigmentos de urucum

Bixina: lipossolúvel, solúvel em compostos orgânicos (clorofórmio, acetona, etanol), soluções alcalinas (sódio e potássio); insolúvel em água; absorvância máxima a 439, 470 e 501nm em clorofórmio e a 526, 491 e 457nm em dissulfeto de carbono; ponto de fusão de 198 °C e seu coeficiente de absorção para bixina pura é:  $E_{1cm}^{1\%}(470) = 2.826$  em CHCl<sub>3</sub>/10 mg.

Norbixina: hidrossolúvel, solúvel em ácido acético glacial; insolúvel em água, álcool, propileno glicol, óleos e gorduras; ponto de fusão de 300°C e absorvância máxima a 527, 491 e 458nm em dissulfeto de carbono.

Norbixato de sódio e potássio: solúvel em água, insolúvel em acetona, clorofórmio, éster, óleos e gorduras e moderadamente solúvel em álcool; absorvância máxima a 454 e 482nm para solução de 0,01% de hidróxido de sódio.

De acordo com CARVALHO (1991), os corantes extraídos das sementes de urucum representam aproximadamente 6% do seu peso, resultando um grande volume de produto que pode ser aplicado para outros fins, pois essas sementes apresentam, em média, a seguinte composição química. Apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química das sementes do urucum.

Composição química	Valores (%)
Umidade	10,0
Proteína	11,0
Extrato etéreo	5,0
Fibras	12,5
Carboidratos	65,5

Os carotenóides existem na natureza que estão na forma mais estável, é o que estão configurados na forma de *trans*-bixina; no entanto, outras formas como *cis*-bixina podem ocorrer naturalmente (WEEDON, 1971).

De acordo com TONG (1984), o mais importante pigmento vermelho encontrado nas sementes de urucum é o carotenóide alfa-bixina, também conhecido como *cis*-bixina, que corresponde a cerca de 80% dos carotenóides totais presentes nas sementes.

Na *cis*-bixina, cerca de 80% da bixina presente nas sementes do urucum, apresentam cor alaranjada e é insolúvel em água. A forma *cis*-bixina é mais instável e se converte parcialmente na forma *trans* e no produto amarelo de degradação térmica, através de aquecimento no processamento. A forma *trans* tem cor avermelhada, é estável e solúvel em óleo (PRESTON & RICKARD, 1980).

Os carotenóides bixina e norbixina apresentam duas configurações estereoquímicas, isto é, *cis* e *trans*. Nos extratos em condições normais predomina a *cis*-

bixina ou cis-norbixina mais instáveis. A cis-bixina ou cis-norbixina em solução sob aquecimento é parcialmente transformada para a configuração trans, mais estável, conhecida como isobixina e isonorbixina (FRANCIS, 1987). Os carotenóides são, na sua maioria, tetraterpenos (com 40 carbonos), formados por oito unidades de isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). Uma vez que essas unidades são ligadas “cabeça-cauda”, com exceção da posição central em que a ligação é do tipo “cauda-cauda”, a estrutura é simétrica, com reversão do plano de simetria no centro da molécula; sua característica cromófora é dada pela presença de uma série de duplas ligações conjugadas (ROHDE et al., 2006).

A instabilidade dos pigmentos do urucum pela luz, calor e pela oxidação na presença de alguns solventes, é objeto de estudo de vários pesquisadores (FARIA, 1998). Esses estudos tentam explicar o mecanismo da degradação; tem também, como objetivo, estabelecer faixas operacionais para processamento.

Tabela 10 – Pigmentos carotenóides do urucum, de acordo com FRANCIS (1987).

Nome	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)
Alfa/ou, Cis-bixina	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	394
Beta/ou, Trans-bixina	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	394
Alfa/ou, Cis-norbixina	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	380
Beta/ou, Trans-norbixina	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	380
Produto amarelo de degradação	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	288

Estrutura química dos pigmentos carotenóides do urucum, segundo FRANCIS (1987).



Apesar da importância dos corantes de urucum para a indústria de alimentos e a necessidade de minimizar suas perdas durante o processamento e estocagem dos alimentos, ainda são incipientes as informações sobre a microencapsulação de bixina. Ainda que não se consiga a sua total estabilização de compostos carotenóicos, cuidados especiais, tomados para inibir sua degradação e, conseqüentemente, assegurar o maior tempo de conservação dessas substâncias, são aconselhados para a preservação de suas características originais; portanto, é fundamental o acondicionamento em temperaturas reduzidas além da total proteção contra radiação luminosa (BARBOSA & MERCADANTE, 2006)..

O encapsulamento tem sido uma medida adotada para proteger substâncias de reduzida estabilidade. As ciclodextrinas; hexa, hepta e octa-maltosacarídeos cíclicos derivados do amido, também conhecidos como:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  ciclodextrinas, com sua conformação tubular tronco cônica, têm sido exploradas com o propósito de encapsular moléculas lipossolúveis. A superfície externa, circundada por grupamentos hidroxílicos torna esta molécula solúvel, particularmente em água. Na cavidade apolar, formada no interior de uma molécula de ciclodextrina, compostos lipossolúveis são facilmente ocluídos. Uma vez alojados, ficam mais protegidos de agentes nocivos, como calor, oxigênio, radiação e da interação com outras substâncias. Alquilação, carboxilação ou hidroxialquilação são também efetuadas como forma de modificar as ciclodextrinas, no sentido de aumentar suas propriedades de hidrossolubilidade e capacidade de incorporação de substâncias lipofílicas (OLIVEIRA, 2005).

O pH também afeta a estabilidade de muitos corantes naturais, da mesma forma que a presença de determinados íons metálicos com reconhecidas características catalíticas, como ferro, alumínio, cobre ou mesmo magnésio, cuja ação catalítica é menor. Esses catalisadores podem aumentar a taxa de decomposição de alguns pigmentos acarretando, em conseqüência, a perda de coloração. Os carotenóides, em particular, são extremamente susceptíveis a esses efeitos (KUNTZ, 1998; PRENTICE-HERNANDES et al. 1992).

BARBOSA & MERCADANTE (2006), relatam que a microencapsulação é uma técnica importante para estabilização de corantes naturais nos alimentos pois, além de proteger o recheio, encobrimo-o com um agente encapsulante, converte materiais líquidos para a forma sólida ou em pó, facilitando o seu manuseio e resolvendo problemas de

solubilidade dos corantes. Também avaliaram o efeito da luz na estabilidade de bixina em microcápsulas de maltodextrina 20 de goma arábica (1:1), em água e agar e concluíram que a perda do carotenóide foi mais acentuada sob a luminosidade que no escuro.

CARVALHO et al. (1993), avaliaram a estabilidade e a estocagem de um corante sólido de urucum armazenado em embalagens plásticas co-extrusadas, aluminizadas e não aluminizadas, constituídas de diferentes polímeros, as quais apresentavam diferentes níveis de permeabilidade ao oxigênio. As amostras foram mantidas em temperatura e umidades constantes; concluíram, então, que as embalagens produzidas com taxas de permeabilidade ao oxigênio de até  $42\text{cm}^3$  (Cntp) / $\text{m}^3$ /dia a  $25^\circ\text{C}$  possibilitam proteção adequada ao armazenamento do produto, durante um ano, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a 90% de umidade relativa do ar e na ausência de luz.

SCOTTER et al. (2000), conduziram análises em várias amostras comerciais de pigmentos com o objetivo de monitorar a concentração de produtos de degradação (tolueno e m-xileno) provenientes da bixina e da norbixina.

NAJAR et al. (1988), estudaram a estabilidade da bixina proveniente de um extrato bruto, sob efeito da luz. As amostras com massas idênticas de bixina, solubilizadas em clorofórmio, foram submetidas a diferentes intensidades de radiação, na presença de oxidantes e/ou (ar ou peróxido de benzoíla) antioxidante (palmitato de ascorbila); após 12 dias de ensaio na temperatura de  $24^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos foram confrontados com amostras não submetidas àqueles fatores. Os pesquisadores concluíram, que a ação da luz afeta muito mais a degradação do que o oxigênio.

POVOA et al. (1996), avaliaram a estabilidade da bixina ou norbixina, presentes em corantes de urucum, submetendo-a a diferentes condições de estocagem, para determinar aquela(s) que resultasse(m) em menor degradação dos pigmentos, visando obter maior vida útil para os corantes; constataram que a ausência de ar ou a redução da temperatura de  $25^\circ\text{C}$  para  $15^\circ\text{C}$  foi causada pelas condições que mais contribuíram para o aumento da vida útil dos corantes, que continham bixina, enquanto no extrato alcalino contendo norbixina, a ausência de ar foi a condição determinante da vida útil do corante.

RIOS et al. (2005), estudaram a cinética de degradação da bixina em uma solução de água/etanol (8:2) em função da temperatura entre 70 a 125°C, analisando-a, por cromatografia líquida de alta eficiência, e concluíram que as curvas de degradação da bixina não tiveram bons ajustes para um modelo cinético de primeira ordem, mas usando um modelo biexponencial, verificaram a formação dos isômeros di-cis com o decréscimo de bixina. Na realidade, os isômeros formados poderiam reverter facilmente a bixina em produtos degradados.

PIMENTEL & STRINGUETA (1999), estudaram a estabilidade dos extratos alcalinos de urucum (norbixinato de potássio) em relação à presença e ausência de luz e oxigênio, com e também sem adição de maltodextrina. Os resultados obtidos mostraram que ambos os extratos com e também sem adição de maltodextrina, tiveram reduções acentuadas de absorvância durante exposição à luz em ambiente de nitrogênio e oxigênio; a adição de maltodextrina até 10 % de sólidos totais em extratos de urucum foi a mais eficiente, reduzindo entre 57 e 60 % a degradação do pigmento.

SATYANARAYANA et al. (2006), utilizaram corante de urucum solúvel em água e ácido-solúvel seco em um spray-dryer para colorir produtos de frutas e vegetais, e notaram que as amostras preparadas com corante de urucum seco em um spray-dryer mostraram ser mais estável do que as amostras preparadas com corante de urucum solúvel em água, exposto durante 180 dias de armazenamento. O corante solúvel em água apresentou não só degradação, mas também boa compatibilidade, prevenindo a precipitação do corante; enquanto que, o corante secado em spray-dryer mostrou compatibilidade e boa estabilidade durante o período de armazenamento.

SPERANZA et al. (1990), estudaram a interação entre o oxigênio singlete e o apocarotenóides, oriundo da clivagem oxidativa dos carotenos, entre eles a bixina, norbixina e seus isômeros. De acordo com os autores, este estudo é de fundamental relevância para entender os mecanismos da ação que desempenham esses compostos na fotossíntese dos carotenóides como também no seu efeito foto-dinâmico; utilizaram o monitoramento espectrofotométrico da solução contendo diferentes apocarotenóides, a temperatura constante de 35°C, na presença do 3,4-(4-metil-1-naftil) ácido propiônico 1,4 endoperóxido empregado como gerador de oxigênio singlete, alternativo à ação

fotoquímica, escolha esta tomada no sentido de se evitar reação fotoquímica paralela, como a trans-isomerização.

## 2.13 – Toxicologia

Em investigação sobre a toxicidade do urucum, realizada na Holanda, como experiência com ratos, camundongos e suínos, concluiu-se que o pigmento não apresentou toxicidade, razão por que pode ser empregado com segurança para colorir manteiga, margarinas e queijos. Uma ingestão diária temporária de 1,25ppm de massa corpórea para extratos de urucum foi permitida pela FAO/OMS, desde 1970. O corante do urucum é extraído a partir da polpa da semente, constituída de fina camada resinosa de coloração vermelho-alaranjado, ao qual correspondem aproximadamente 4% de peso do grão integral. A bixina, principal corante dessa bixaceae, pertence à classe dos carotenóides e está presente nas sementes, entre 70 a 80%, sendo o restante um pigmento ainda não caracterizado, de cor amarela e com pequenas quantidades de substâncias cujas estruturas estão relacionadas com a bixina, inclusive a norbixina. Para a elaboração de normas e procedimentos práticos com a finalidade de se estabelecer a possível ação tóxica ou cancerígena de novas substâncias no organismo humano, é importante analisar os resultados sobre os efeitos farmacológicos de substâncias naturais e saber se as substâncias podem ser ingeridas em respectivas dosagens recomendadas e qual a melhor via de administração (LIMA et al. 2006).

Segundo PRESTON & RICKARD (1980), em 1970, a ingestão diária permitida pela FAO/OMS era de 1,25mg/kg de massa corpórea; uma década depois, conforme PAUMGARTTEN et al. (2002), um Comitê de especialistas da FAO/WHO, Joint Expert Commitee on Food Additives -JECFA (1982), considerando os dados toxicológicos disponíveis sobre o extrato de urucum, estabeleceu valores mais baixos para a ingestão diária aceitável (IDA) fixada em 0,065mg/kg/dia (LIMA et al. 2006).

BAUTISTA et al. (2004), investigaram os efeitos tóxicos de pó de bixina com 27% administrados em ratos wistar por um período de 04 semanas; eles administraram neste período, 20 doses diárias de 2000mg/kg em peso corpóreo, e não constaram qualquer alteração relacionada com o corante de urucum; sendo assim, a bixina não provoca efeito tóxico algum em ratos wistar.

## 2.14 – Exportação e importação de pigmentos naturais

A Carteira de Comércio Exterior – CACEX (1980-1988), que registra as exportações das sementes de urucum a partir de 1983, conforme os volumes apresentados na Tabela 12. Foram exportadas, em 1987, em torno de 900 toneladas e, em 1988, 600 toneladas, destinadas, principalmente para a América Latina, Japão e países europeus. A partir de 1988 ocorreu retração do mercado externo em relação à semente de urucum.

A exportação do corante de urucum na forma industrializada, ainda é pequena, com pouco mais de 12 toneladas em 1988 para cada um dos corantes, destinadas a países da América Latina e, esporadicamente, a alguns países europeus, Japão e Estado Unidos. Acredita-se que essas exportações visam suprir eventuais faltas de matéria-prima na indústria de corantes dos países importadores.

A exportação do corante de urucum apresentou um aumento substancial de 1,5 toneladas. Em 1985, para 8,7 toneladas, em 1986 com volumes crescentes desde então; isto se deve à entrada no mercado externo de uma indústria processadora de corante de urucum em pó (bixina e norbixina) com altas concentrações de 20 a 30%. As exportações apresentaram flutuações ao longo da década de 80; trata-se de uma matéria-prima comercializada no mercado internacional como *commodity* e tem, como principal e tradicional competidor a Índia (SATO et al. 1992). A Tabela 11 contém os dados da exportação brasileira de corante de urucum (Comércio Exterior do Brasil).

Tabela 11 – Exportação brasileira de pigmento de urucum.

Item	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Volume (kg)	163	90	80	1.897	920	1.572	8.745	9.660	12.666
Valor FOB (US\$)	338	349	293	12.300	4.575	4.410	10.674	25.738	76.844
País	Bolívia	Bolívia			Itália	Angola EUA	Grécia	Austrália	
Importador	Chile Paraguai	Equador Uruguai	Bolívia	Portugal	Paraguai Peru	Grécia Peru Suíça	Japão Uruguai	Japão Paraguai Uruguai	

Fonte: Comércio Exterior do Brasil (1989).

O urucum é importado em grande quantidade pelos Estados Unidos, maior importador mundial, seguido da Inglaterra, maior importador na comunidade europeia, e pela China, França, Alemanha, Japão e Argentina. Destaca-se a Dinamarca no cenário mundial como o maior processador do pigmento (ROBBINS 1995; MAY 1997).

Tabela 12 – Maiores importadores de sementes e pigmentos.

País	Importação anual de sementes (ton)	Importação anual de extratos expressada como percentual total de sementes (%)
USA e Canadá	2.500	10
Europa	2.500	25
Japão	1.500	80

Fonte: FAO (2004).

## 2.15 – Corantes

Os corantes são substâncias que absorvem determinados comprimentos de onda na região da luz visível, produzindo uma cor característica; referidas substâncias coloridas são relativamente resistentes a luz e a lavagem e podem, por mecanismos diversos, fixar-se em substrato com fibras e tecidos, por exemplo.

Os corantes naturais são encontrados desde a mais remota antigüidade. O emprego da alizarina e do índigo, pelos egípcios, no tingimento das vestes, e da púrpura real, pelos fenícios, são exemplos que ressaltam esta afirmativa.

Há tendência de crescimento do mercado de corantes naturais, sendo o urucum o principal, tanto para mercado interno como externo.

Distribuição em percentual dos tipos de corantes produzidos pelas indústrias brasileiras (MASCARENHAS, 1995).

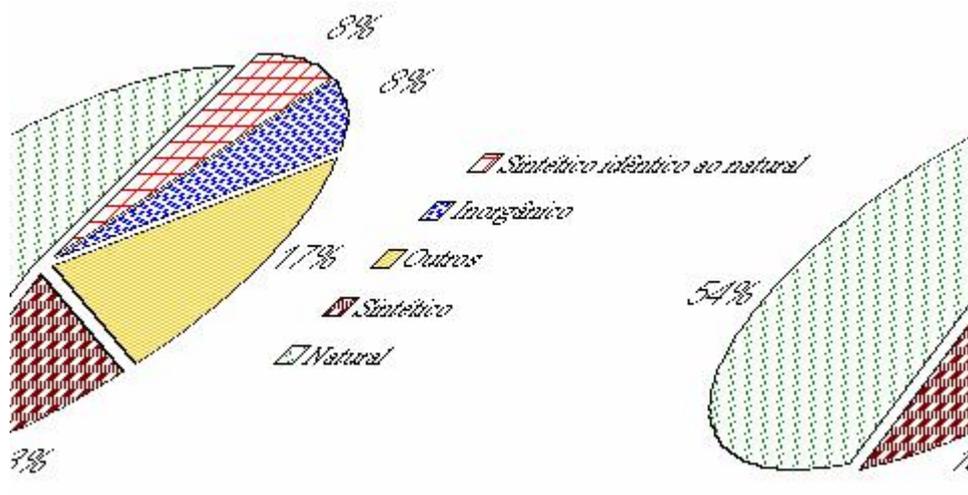


Figura 14 – Distribuição dos tipos de corantes produzidos pelas indústrias brasileiras.

Não existe uma estatística precisa sobre o mercado de corantes no mundo; entretanto, em escala global se estima que 940 milhões de dólares são empregados neste segmento, divididos individualmente na seguinte ordem:

- ü Corantes sintéticos: 400 milhões de dólares.
- ü Corantes naturais: 250 milhões de dólares.
- ü Corantes idênticos ao natural: 189 milhões de dólares.
- ü Corante caramelo: 100 milhões de dólares.

Distribuição em percentual dos tipos de corantes utilizados na indústria alimentícia no mundo (DOWNHAM & COLLINS, 2000).

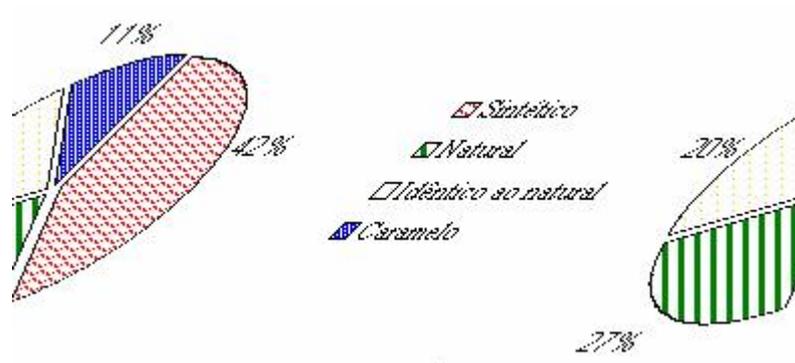


Figura 15 – Distribuição percentual do mercado global de corantes alimentícios.

Os tipos de pigmentos de urucum comercializados no mercado externo nas indústrias de alimentos são quase os mesmos disponíveis no Brasil, em geral bastante diluídos.

Tabela 13 – Preços internacionais de pigmentos de urucum, FOB – Copenhague.

Código	Princípio ativo	Característica	Concentração (%)	Preço médio (US\$)
A-120-OS	Bixina	Lipossolúvel	1,20	1,02
A-190-OS	Bixina	Lipossolúvel	0,19	1,08
A-30-OS	Bixina	Lipossolúvel	0,23	1,08
A-4000-OSS	Bixina	Lipossolúvel / Solúvel em água	3,80	2,40
A-160-WS	Norbixina	Hidrossolúvel	0,60	0,84
A-320-WS	Norbixina	Hidrossolúvel	1,10	1,13
A-1400-WS	Norbixina	Hidrossolúvel	4,80	2,52

Fonte: Chr Hansen (2003).

#### 2.16 – Métodos de análises

As análises dos extratos comerciais e das sementes ‘in natura’, podem ser determinadas por diferentes métodos analíticos. O método descrito por McKEOWN & MARK (1962), expressa o resultado, em percentagem, de bixina e envolve sucessivas extrações das sementes com clorofórmio. O extrato é quantificado em espectrofotômetro com comprimento de onda de 501nm e aplicado coeficiente de absorção de 2826, a 1%. Para TAKAHASHI (1987), este método descreve a análise para bixina que se encontra na superfície das sementes de urucum. O método se aplica a produtos que contenham somente bixina isômeras; se outros pigmentos estiverem presentes, procedimentos especiais deverão ser preparados a cada caso. A determinação da norbixina é realizada no comprimento de onda de 453nm e o coeficiente de absorção é de 3473.

SCOTTER et al. (2002); TOCCHINI & MERCADANTE (2001) determinaram, através de cromatografia líquida, os principais componentes de urucum contido em alimentos.

SCOTTER et al. (1998), analisaram vinte e uma amostras de corantes de urucum comerciais, usando HPLC-PDA. Os resultados obtidos foram comparados com os aqueles

obtidos por espectrofotometria UV-vis, enquanto os resultados obtidos por HPLC-PDA foram superiores, particularmente com respeito à determinação aos compostos degradados.

Tradicionalmente, os pigmentos totais presentes nas sementes de urucum são determinados através de métodos espectrofotométricos, após a extração com solvente apropriado (BARETH et al. 2002).

Para separar os carotenóides, utilizam-se colunas de fase reversa onde ocorrem ligações mais fracas com os pigmentos (WILBERG 1992; BARETH, et al. 2002). A escolha da fase móvel e da fase estacionária é mais bem sucedida quando se conhecem propriedades, como polaridade e solubilidade das substâncias presentes no extrato. É um método muito utilizado, sobretudo por quem se dedica ao estudo de produtos naturais (CHRISTIAN, 1986).

RAMAMURTHY & BHALERAO (1964), desenvolveram uma técnica cromatográfica de camada delgada simples para separar e identificar onze tipos de pigmentos amarelos para alimentos. As cores de urucum podem ser separadas de outros pigmentos. As separações dos pigmentos são obtidas usando-se uma mistura de solvente com o seguinte gradiente (água:metanol:solução de amônia); esta técnica permite a separação de vários componentes com tempo de corrida entre 15 a 20 minutos.

LANCASTER & LAWRENCE (1995), utilizaram solventes como solução aquosa amoniacal, éter de petróleo, hexano e clorofórmio, para extração dos compostos corantes  $\alpha$  e  $\beta$ -norbixina e  $\alpha$  e  $\beta$ -bixina de queijos, manteigas, margarinas e bombons; em seguida, transferiram o extrato para uma solução aquosa de ácido acético e metanol; a bixina e norbixina foram quantificadas usando-se HPLC com detector com 500nm.

SCOTTER et al. (1994), fizeram análises espectrofotométrica e em cromatografia líquida de alta eficiência em extrato para quantificar os pigmentos das sementes do urucum (*cis* e *trans* bixina e norbixina) e obtiveram os comprimentos de onda máximos, cujos valores encontrados estão de acordo com os propostos por REITH & GELEN (1971). Segundo WILBERG & RODRIGUEZ-AMAYA (1992), o método de quantificação dos carotenóides das sementes do urucum por HPLC é menos preciso que por

espectrofotometria. A quantificação deve ser feita através de padrões puros da bixina e da norbixina.

Para TIRIMINNA (1981), a técnica cromatográfica de camada delgada bidimensional foi utilizada em estudo dos pigmentos carotenóides de sementes de urucum, determinando os principais (bixina e norbixina) e outros carotenóides, em pequenas quantidades, não foram identificados.

## 2.17 – Aplicações dos carotenóides

### 2.17.1 – Aplicações em alimentos

O uso de corantes nos produtos alimentícios é muito antigo; os primeiros a serem utilizados foram os naturais, mas foi com o surgimento de novos corantes sintéticos – especialmente empregados na indústria têxtil que o uso na indústria alimentícia ocorreu em escala industrial. A fabricação dos artificiais facilitou a utilização dos corantes pelas indústrias alimentícias porque eles são mais estáveis e também economicamente mais baratos em comparação com os corantes naturais; entretanto, estudos toxicológicos realizados ao longo dos anos, nos Estados Unidos e Europa, comprovaram que alguns corantes artificiais podem provocar desde simples alergias até câncer e modificações genéticas em embriões, razão por que a JECFA (Comitê FAO/OMS “Joint Expert on Food Additives”), tem aconselhado sua proibição (CASCON, 1989); devido a isto, dá-se um crescente interesse em relação à utilização de corantes naturais, dentre os quais se destacam os extratos de urucum, que são isentos de substâncias nocivas à saúde humana. A substituição dos corantes artificiais por naturais está condicionada a aspectos toxicológicos, tecnológicos e à avaliação do mercado consumidor desses produtos (TAVARES et al. 1999).

O principal mercado dos pigmentos do urucum é a indústria de condimentos para fabricação de coloríficos, temperos e outros produtos usados na gastronomia brasileira, que representam cerca de 60% do volume total de urucum comercializado no Brasil. O colorífico, de acordo com a legislação em vigor, é o produto constituído pela mistura de fubá de milho ou farinha de mandioca com sementes de urucum em pó ou extrato oleoso, extraído das sementes do urucum com adição ou não de sal e óleo comestível; atualmente,

o consumo anual de colorífico na região norte e nordeste é de aproximadamente 500g por pessoa (ARAÚJO, 1992).

O colorífico pode ser substituído por um produto na forma de pó ou pasta ou, ainda, por uma solução concentrada em óleo ou em mistura com solvente não tóxico que permita um manuseio melhor e seu consumo adequado.

No uso culinário as sementes de urucum são cozidas em manteiga e usadas para temperar e colorir arroz, sopas e carnes (KEARSKEY & RODRIGUEZ, 1981).

Nos últimos anos o uso industrial se tem intensificado devido à sua não-toxicidade, com isto, a extração da bixina vem ganhando importância, tanto no mercado nacional quanto no internacional (PASSOS et al. 1997).

Em geral, os corantes são utilizados pelas indústrias em seus produtos, com o objetivo de torná-los atrativos ao público consumidor. O consumo dos corantes naturais, além de colorir o produto final, ainda possui ação vitamínica (NAZARÉ et al. 1996). Para atuar como precursor de vitamina A, o carotenóide deve ter, em sua estrutura molecular, um grupo B-ionona não substituído, com cadeia lateral poliênica com pelo menos 11 carbonos, não presentes, portanto, na estrutura química da bixina; além disso, é possível utilizá-la como emulsificante (OLIVEIRA et al. 2003).

Tabela 14 – Uso dos pigmentos obtidos das sementes de urucum em alimentos.

Extrato	Forma	Pigmento	Concentração*	Tonalidades de cor	Aplicações
Lipossolúvel	Líquido	Bixina	Baixa	Amarelo	Massas, recheios e coberturas de doces e molhos
	Líquido	Bixina	Baixa	Amarelo-alaranjado	Margarina, recheios e coberturas
Solúveis em água e emulsões	Líquido	Norbixina	Baixa	Amarelo-alaranjado	Massas, sorvetes, bebidas, iogurtes e queijos.
	Líquido	Norbixina	Moderada	Laranja	Margarina, cremes vegetais, queijos, bebidas e iogurtes
	Líquido	Norbixina	Baixa	Amarelo claro	Massas, sorvetes, bebidas, iogurtes e queijos
Hidrossolúvel	Líquido	Norbixina	Alta	Laranja	Iogurtes, sorvetes, bebidas, doces, misturas para bolos
	Pó	Norbixina	Alta	Laranja	Massas, sopas e temperos
Colorífico	Pó	Bixina	Baixa	Laranja	Uso doméstico
	Pó	Bixina	Moderada	Laranja-avermelhado	Temperos e sopas

Fonte: Liotécnica Indústria e Comércio Ltda. São Paulo–SP.

O corante de urucum se torna um corante de grande potencial na indústria alimentícia em virtude de grande faixa no seu espectro de cores, podendo ser usado em alimentos com cores fortes e em alimentos com cores menos intensa; outro aspecto significativo é que pode ser empregado em produtos à base de óleo, no qual se utiliza o corante lipossolúvel e os que têm, em sua base, água; neste caso são utilizados os corantes

hidrossolúveis. Este universo de cores obtidos a partir dos corantes de urucum é apresentado na Figura 16.

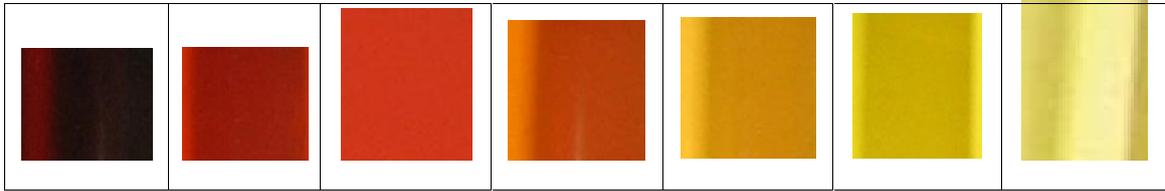


Figura 16 – Diferentes tonalidades de cores obtidas com corantes de urucum.

#### 2.17.2 – Aplicações farmacológicas

No segmento de proteção, higiene e beleza estudadas por GRANDIM (1991), a utilização poder ser sensivelmente dinamizada, caso suas propriedades sejam associadas a outros elementos da química de síntese, resultando em sinergias seguras, com efeito estético exigido pelo mercado; entretanto, CARVALHO & AGOSTINI (1991), ressaltam que a bixina apresenta absorvância apenas na região visível, sem nenhuma função como filtro solar, ou seja, absorção na região entre 300 e 360nm, ante o que se procurou padronizar uma metodologia analítica capaz de separar, das sementes de urucum, o material responsável pela proteção da pele contra a radiação solar, exercida pelos extratos de urucum. O resultado foi uma substância obtida como subproduto da extração do corante das sementes, responsável por uma absorção entre 280 e 380nm, mostrando excelentes perspectivas de utilização como filtro solar natural.

A bixina é utilizada pelos índios para pintar a pele de vermelho; esta pintura protege a pele das queimaduras causadas pelo sol. Os índios utilizam uma pasta feita com as sementes dessa planta que possuem um corante vermelho na parte externa (FILHO, 2006).

A bixina também é utilizada como repelente de insetos e no tratamento de queimaduras (SANCHES, 1965) e vem ganhando, a cada dia, mais atenção nas aplicações como cosméticos (BOUVIER et al. 2003).

Alguns corantes naturais têm apresentado propriedades farmacológicas que são benéficas na prevenção dos processos de arteriosclerose e outras desordens do metabolismo lipídico (LIMA et al. 2001).

LIMA et al. (2003), avaliaram se ocorreu toxicidade aguda por dosagens repetidas, durante 28 dias, do corante natural bixina e do flavanóide rutina de *Bixa orellana*, em coelhos hiperlipidêmicos, tratados diariamente com colesterol e ácido cólico, via oral. O teste de toxicidade aguda mostra que a bixina e a rutina não apresentaram efeitos deletérios, considerando-se os parâmetros avaliados demonstrando, assim, a inocuidade desses compostos.

SILVA et al. (2001), estudaram o carotenóide da bixina para combater os agentes citotóxicos do cisplatin em ratos wistar, observando que a bixina, em doses altas antes da aplicação do cisplatin, influencia estatisticamente na redução significativa dos efeitos colaterais.

Os extratos obtidos das sementes de urucum (*Bixa orellana* L) são largamente empregados na medicina popular como atividade antimicrobiológica (IROBI et al. 1996; ROJAS et al. 2006), anti-hemorragicas, expectorante na forma de xarope e para gargarejos, como laxativos, estomáticos, cicatrizantes e contra dispepsia. As sementes secas também se usam nos males de fígado, tuberculose, afecções do coração, problemas na pele, antipirético e antiinflamatório; as sementes servem, ainda, como antídoto para o ácido prússico que é aplicado nos casos de envenenamento com mandioca, como antídoto para o ácido cianídrico, na terapia de bronquite e em queimaduras (LIMA et al. 2006).

GORDON & SOTIRIOS (2003), pesquisaram as propriedades antioxidantes de alguns carotenóides e o sinergismo desses compostos com outros antioxidantes na conservação de óleos comestíveis e suas emulsões e concluíram que a norbixina associada ao  $\alpha$  e  $\beta$  tocoferol, aumentou a ação antioxidante desses tocóis na conservação do óleo de oliva; eles sugerem, ainda, que a presença do grupo carboxílico na molécula da norbixina pode contribuir para retardar a auto-oxidação ao complexar íons metálicos pró-oxidantes ou outras espécies de iniciadores polares, como também os carotenóides que contêm oxigênio; como grupo polar, são melhores antioxidantes que aqueles hidrofóbicos.

### 3.0 – MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises Físico-química da Maratá Sucos do Nordeste Ltda., Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos do Departamento de Engenharia Química, DEQ/UFCG – Campus I, e no Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Departamento de Engenharia Química, DEQ/UFS.

#### 3.1 – Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para realização deste trabalho foi sementes de urucum, previamente selecionadas com teores de impurezas de 0,5 e 2%. Estas sementes foram adquiridas em diversas regiões do País, sendo a sua maior quantidade proveniente dos Estados do Pará, Bahia, Paraná, Rondônia, Minas Gerais e Paraíba.

##### 3.1.1 – Armazenamento das sementes

Os lotes de semente de urucum foram armazenados nas mesmas condições para temperatura de  $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $60 \pm 5\%$  respectivamente, identificados através de ficha, conforme exemplo descrito na Tabela 15.

Tabela 15 – Identificação das sementes de urucum.

Data	Lote	Origem	Peso (kg)
12/03/2005	EMPRAPA01	Tx. De Freitas-BA	15000

##### 3.1.2 – Variedades estudadas

As variedades das sementes de urucum utilizadas nas extrações dos pigmentos pelos processos lipossolúvel e hidrossolúvel estão apresentadas na Figura 17.

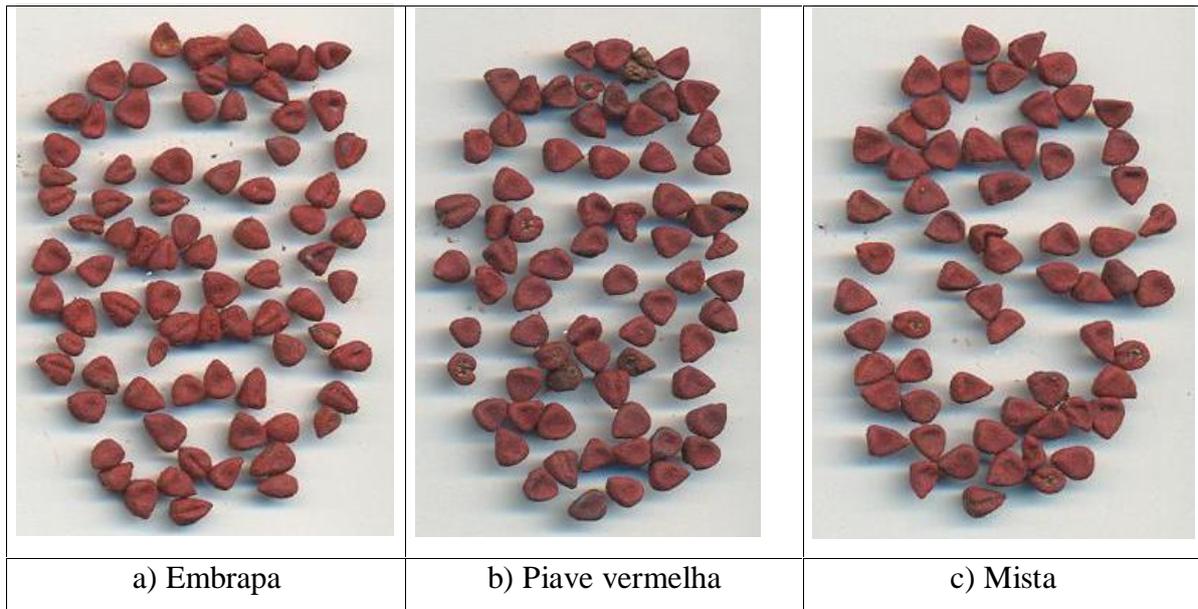


Figura 17 – Variedades das sementes de urucum utilizadas neste estudo.

### 3.1.3 – Análises preliminares

Realizaram-se análises preliminares para o teor de água, pH, granulometria, teores de impurezas, massa média e conteúdo de pigmento; logo após a coleta da amostra, os ensaios foram realizados em tempo máximo de 72 horas.

## 3.2 – Caracterização

### 3.2.1 – Determinação do teor de água das sementes de urucum

Para a determinação do teor de água presente nas sementes de urucum empregou a metodologia descrita pela AOAC (1990); após secados os cadinhos foram resfriados em dessecador e as umidades de equilíbrio em base seca dos pigmentos foram calculadas pela Equação 2.

$$\text{Teor de água (\%)} = \frac{\omega_i - \omega_s}{\omega_s} \cdot 100 = 15.824 \cdot \frac{\omega_i - \omega_s}{\omega_s} \cdot 100 = 1582.4 \cdot \frac{\omega_i - \omega_s}{\omega_s}$$

$\omega_i, \omega_s =$  massas úmidas e secas, respectivamente.

Utilizou-se, para a determinação do teor de água dos extratos obtidos nos processos estudados, um equipamento por infravermelho da marca Gehaka IV2000, com temperatura de 125°C por período de 15 minutos.

### 3.2.2 – pH

Para determinação do pH se adotou uma diluição de (1:2, g/mL), ou seja, uma parte de semente e duas partes de água destilada; deixando em repouso por 20 minutos; em seguida, fez a leitura em phmetro digital da marca Tecnal.

### 3.2.3 – Determinação da granulometria

A análise granulométrica foi realizada com a finalidade de obter o grau de uniformidade em tamanho nas sementes de urucum.

Para a determinação da granulometria pesou-se 100g de sementes de urucum que, em seguida, foram colocadas em um equipamento agitador de peneiras produteste modelo T, da marca Granuteste, acionado por vibrador eletromagnético e agitação de 10RPM por um período de 2 minutos. No equipamento se distribuíram três peneiras com abertura de 4,80; 3,35 e 2,00mm respectivamente, além de um prato coletor de produto; logo após, o material retido em cada peneira foi coletado e pesado em uma balança analítica.

Os resultados obtidos das sementes de urucum retidos em cada tela foram expressos em porcentagem, conforme a Equação 3.

$$\text{Granulometria (\%)} = \frac{m_i}{m_t} \cdot 100$$

Em que:

$m_i$  = massa individual em cada tela, g;

$m_t$  = massa total, g.

3.2.4 – Determinação dos teores de impurezas minerais

Utilizou-se o método descrito pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). As amostras obtidas nas telas e no prato foram calcinadas em mufla com temperatura de 550°C por período de 3hs; em seguida, as amostras foram dessecadas e pesadas, e o resultado expresso em percentagem.

3.2.5 – Massa média das sementes

Para a determinação da massa média das sementes de urucum, uma amostra era transferida para uma balança analítica, para determinação da massa total; o peso individual médio das sementes e foi determinado pela Equação 4.

$$m_{(g)} = \frac{m_{(total)}}{n_{(s)}} \quad (4)$$

Em que:

$m_{(g)}$  = massa média das sementes, g;

$m_{(total)}$  = massa total da amostra, g;

$n_{(s)}$  = número de sementes presentes na amostra.

3.2.6 – Determinação de pigmento

O método para determinação do pigmento, tanto para as sementes e corante obtido neste estudo, foi descrito por YABIKU & TAKAHASHI, (1992).

Uma amostra de 50g de sementes de urucum foi triturada em almofariz, pesada 0,1000g e transferido para um balão de 50mL; foram adicionados 50mL de acetona com agitação vigorosa durante 60 segundos e se transferiu uma alíquota de 1mL para um balão de 25mL, completando-se com acetona. A leitura foi feita em espectrofotômetro a 480nm, usando acetona como branco e calculados pela Equação 5.

Encontram-se a concentração de pigmento usando-se coeficiente de extinção:

$$E_{1cm}^{5} = 2826.$$

$$C_{\text{pigmento}} = \frac{100}{m} \cdot \frac{V}{1000} \cdot \frac{V_1}{d_1} \cdot \frac{V_2}{d_2} \cdot \dots \cdot \frac{V_n}{d_n} \cdot \frac{A}{E_{1cm}^{1\%}} \cdot \frac{1}{d_c} \quad (5)$$

Em que:

m = massa da amostra;

v = volume inicial na extração;

v<sub>i</sub> = volume de diluição (i = 1,2,...,n);

d<sub>i</sub> = alíquota de volume para diluição (i = 1,2,...,n);

A = absorvância lida no espectrofotômetro;

E = absorvidade do pigmento (2826);

d<sub>c</sub> = diâmetro da célula de medida.

### 3.2.7 – Determinação da viscosidade

Obtiveram-se as viscosidades dos extratos obtidos, as quais foram determinadas utilizando-se um viscosímetro BROOCKFIELD, à temperatura de 30 ± 2°C.

### 3.2.8 – Determinação da densidade relativa

As densidades relativas do concentrado oleoso de urucum foram realizadas pelo método descrito pela A.O.C.S. (1990), e calculadas pela Equação 6.

$$\text{densidade relativa (25/25)}^{\circ}\text{C} = \frac{A}{B} \quad (6)$$

Em que:

A = peso do conjunto picnômetro e amostra menos a tara do picnômetro;

B = peso do conjunto picnômetro e água menos a tara do picnômetro.

## 3.2.9 – Determinação das curvas de umidade de equilíbrio

Os experimentos para obtenção dos valores da umidade de equilíbrio da torta de urucum foram realizados no Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos, do Departamento de Engenharia Química, DEQ/UFCG – Campus I, realizado em um equipamento Termoconstanter Novasina TH200, instrumento projetado para a medida de umidade de equilíbrio e no qual, a temperatura da câmara de medição em que foram colocadas as amostras de pigmento em pó, é regulada por um controlador frontal que serve para fixar o valor desejado de temperatura desejado com variação entre 0 a 50°C.

As umidades relativas de equilíbrio foram determinadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C e preparadas para cada temperatura, cinco amostras do corante de urucum em pó obtidos pelo processo hidrossolúvel. As amostras foram levadas a estufa regulada para 70°C por um período de 3 horas, onde passaram por um processo suave de secagem.

As amostras ficaram no equipamento até que a leitura da atividade de água se estabilizasse para só então serem retiradas e pesadas em balança analítica; depois de pesadas, retornavam para a estufa, por período médio de 30 minutos, fazendo-se nova leitura. As sucessões dessas leituras indicaram os pontos da curva da isoterma de dessorção do pigmento, para cada temperatura determinada; após a determinação desses pontos, as amostras eram mantidas na estufa, durante período de 24 horas, para determinação da massa seca.

A umidade de equilíbrio foi calculada pela Equação 7:

$$U_e = \frac{m_e - m_s}{m_s} \quad (7)$$

Em que:

$U_e$  = umidade de equilíbrio, base seca;

$m_e$  = massa da amostra no equilíbrio, g;

$m_s$  = massa seca da amostra, g.

Os valores experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico do pigmento foram ajustados pelos modelos matemáticos, que se encontram na Tabela 16.

Tabela 16 – Modelos matemáticos utilizados para se ajustar os valores experimentais do pigmento de urucum em pó.

Modelo	Equação
GAB	$U_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (8)$
Henderson modificada por Cavalcanti Mata	$U_e = \left[ \frac{\ln(1 - a_w)}{k(T^c)} \right]^{1/n} \quad (9)$
Oswin	$U_e = (a + bT) / \left( \frac{A_w}{(1 - A_w)} \right)^c \quad (10)$
Sigma-Copace	$U_e = \exp[a - (bT) + (c \exp(a_w))] \quad (11)$

Em que:

$U_e$  = teor de água de equilíbrio ;

$T$  = temperatura, °C;

$X_m$  = teor de água na monocamada molecular;

$C$  e  $K$  parâmetros que dependem da temperatura e da natureza do produto;

$n$ ,  $a$ ,  $b$  e  $c$  - constantes do modelo.

Para determinação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais, utilizaram-se, como critérios, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), desvio percentual médio (P) e do erro relativo ( $\epsilon$ ), calculado pelas Equações 12 e 13, respectivamente.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{U_{e\text{ observado}} - U_{e\text{ predito}}}{U_{e\text{ observado}}} \right| \quad (12)$$

$$\epsilon = \frac{U_{e\text{ observado}} - U_{e\text{ predito}}}{U_{e\text{ observado}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Em que:

$X_{e\text{ observado}}$  = umidade de equilíbrio experimental (% b.s.);

$X_{e\text{ predito}}$  = umidade de equilíbrio teórico (% b.s.);

n = número de pontos observados.

Fez-se o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais através do programa computacional Statistic 5.0, utilizando-se análise de regressão não linear, pelo método de Levenberg-Marquardt, e critério de convergência de 0,0001.

### 3.2.10 – Cromatografia líquida de alta eficiência

Os cromatogramas dos carotenóides foram obtidos utilizando-se em um cromatógrafo líquido constituído de conjunto de bombeamento quaternário de solvente, da marca VARIAN STAR, detector de arranjo de diodos e injetor Rheodyne (loop de 20 $\mu$ L). Foi usada uma coluna OMNISPHER 5 C18 (250 x 4,6mm) com partícula de 5 $\mu$ m e pré-coluna ChromSep Guard Column SS (10 x 3mm), fase móvel constituída de acetronitrila e água, com ácido acético 2% (80:20, v/v), desenvolvido isocraticamente, a um fluxo de 1mL/min, tempo de corrida de 30min e comprimento de onda de 460nm; todos os solventes e grau cromatográfico, foram previamente filtrados em membrana de 0,45 $\mu$ m antes de serem utilizados no equipamento (SCOTTER et al. 1998; TOCCHINI & MERCADANTE, 2001).

Foram pesados com precisão 0,0200g e adicionados 5mL de acetona para facilitar a solubilidade do pigmento; transferiram-se as amostras para balão volumétrico de 50mL completando-se com acetronitrila. Antes da análise por CLAE, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 $\mu$ m e acondicionadas em vials de cor âmbar.

A inexistência, no mercado, de um padrão de bixina e também de norbixina, conforme descrito por OLIVEIRA (2005), levou a necessidade de preparação destes padrões, para serem utilizados na calibração do equipamento. Os padrões de bixina e norbixina foram obtidos via recristalização sucessiva através de um gradiente de acetona-isopropanol (50:50, v/v).

### 3.3 – Processos de extração

Neste trabalho foram estudados dois sistemas para extração dos pigmentos presentes nas sementes de *Curatella*: extração lipossolúvel e extração hidrossolúvel.

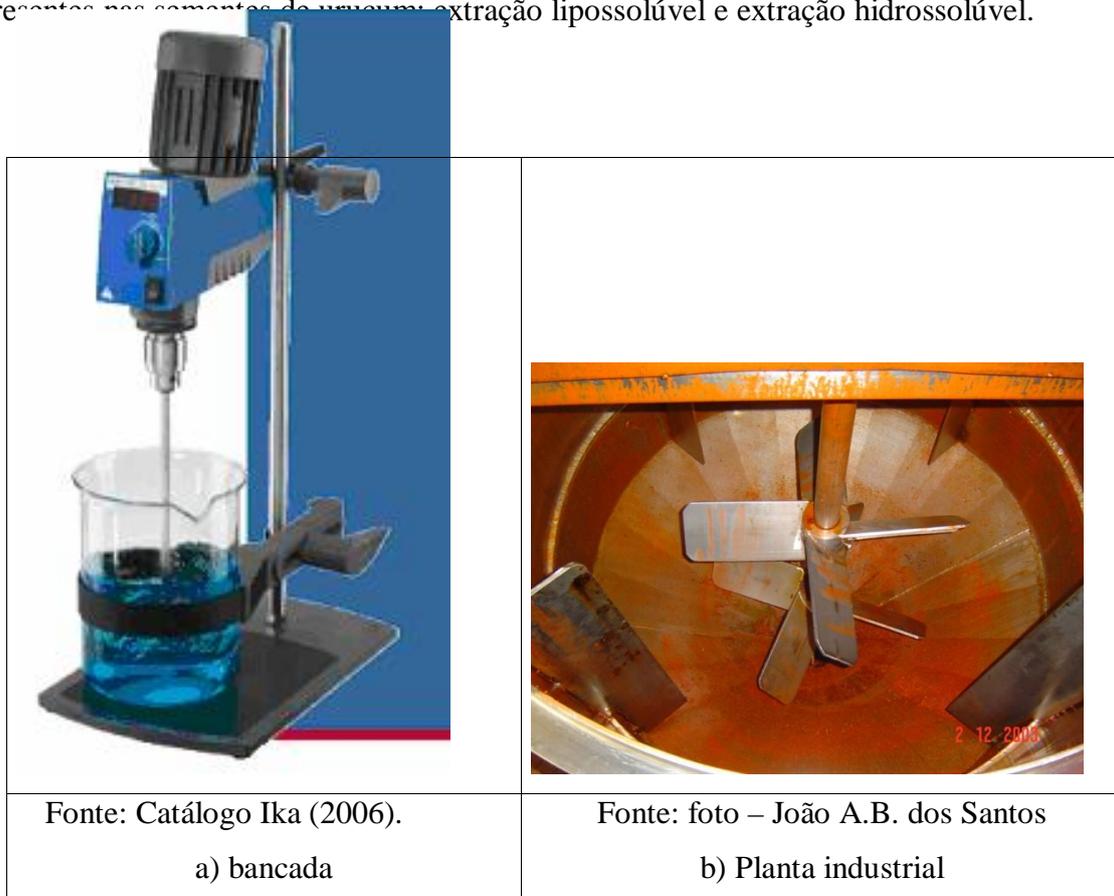


Figura 18 – Sistemas de extração estudados.

### 3.3.1 – Extração lipossolúvel

#### 3.3.1.1 – Extração na bancada

Sobre uma massa de 1000g de sementes de urucum adicionavam-se 1000g de óleo vegetal; em seguida, foram colocados em um sistema extrator estacionário constituído de um conjunto de helicóides do tipo naval, sob agitação mecânica de 600RPM, durante um período de 10 minutos na primeira extração. Com o auxílio de uma peneira de aço inox com furos de 2mm de diâmetro, as sementes de urucum foram separadas do extrato durante um período de 2 minutos.

Depois de drenado, o solvente e as sementes foram conduzidas a mais dois ciclos de extração do pigmento. Nesses ciclos, como o pigmento se encontrava despreendido, o período de permanência no extrator foi de 5 minutos.

No final da filtração de cada ciclo de extração, os extratos foram pesados em balança analítica, pesando-o em seguida, para determinação do rendimento; alíquotas do extrato eram coletadas para determinação do teor de pigmento.

No final dos ciclos de extração uma amostra do resíduo foi coletada para determinação da massa residual das sementes.

#### 3.3.1.2 – Purificação

Para remover as impurezas não retidas na tela empregada para separar as sementes dos extratos, utilizou-se um sistema estacionário gravitacional constituído de um conjunto com duas telas de aço inox com furos de 1mm e 20micras de diâmetro, respectivamente.

### 3.3.2 – Extração na indústria

Sobre uma massa de 500kg de sementes de urucum, adicionavam-se 500L de óleo vegetal; em seguida, foram colocadas em um sistema extrator estacionário constituído internamente por um cesto com uma tela de aço inox e furos de 2,00mm de diâmetro e um

conjunto de helicóides do tipo naval, operando sob agitação mecânica de 100RPM, durante um período de 60 minutos, para a primeira extração.

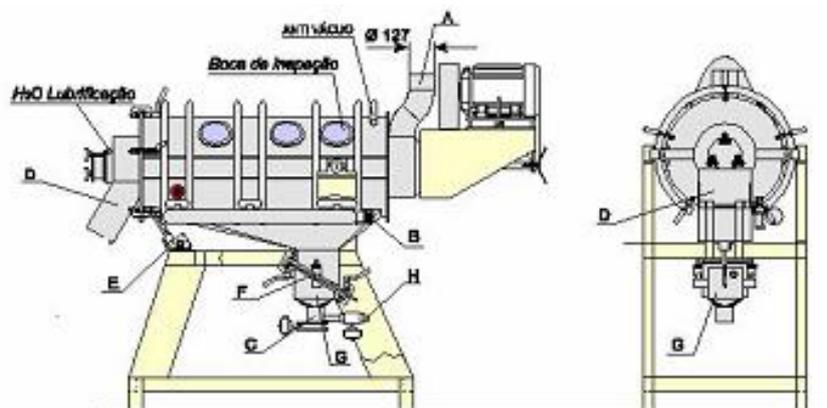
Depois de drenado o solvente, as sementes foram conduzidas a mais dois ciclos para extração de pigmento, nos quais, como o pigmento se encontrava desprendido, o período de permanência no extrator foi de 30 minutos.

No final da filtração de cada ciclo de extração, em que se adotou um recipiente com escala volumétrica, alíquotas do extrato eram coletadas para determinação do teor de pigmento.

No final dos ciclos de extração, uma amostra do resíduo foi coletada para determinação da massa residual das sementes sem o pigmento.

### 3.3.2.1 – Purificação na indústria

Para remover as sujidades não retidas no sistema de filtração e também materiais particulados removidos dos grãos por atrito, o extrato obtido foi purificado em um sistema de filtração rotacional em dois estágios, o primeiro constituído de um sistema de filtração rotacional com tela de aço inox de 1mm e o segundo do tipo tubo filtro e telas de aço inox de 20micras, conforme apresentado na Figura 19.



Descrição: Tubo Filtro

A: alimentação; B: conexão para C.I.P.; C: saída do filtrado; D: saída do sólido (Resíduo); E: sistema de inclinação; F: tela detentora; G: saída para tanque e H: dreno.

Fonte: MECAT, 2003.

Figura 19 – Sistema de filtração do tipo tubo filtro.

### 3.3.2.2 – Sedimentação

Os corantes de urucum obtidos na indústria apresentando concentrações de pigmentos menores do que os padrões comerciais foram colocados em embalagens de polietileno protegido por uma grade metálica, para ocorrer sua precipitação. Após 30 dias se retirava o sobrenadante, que retornava como óleo para nova extração e o pigmento sedimentado para o processo de padronização, conforme pode ser visto na Figura 20



Fonte: foto – João A.B. dos Santos

Figura 20 – Sedimentação de pigmento de urucum.

### 3.3.2.3 – Homogeneização

A homogeneização do pigmento extraído no processo lipossolúvel em escala industrial é requerida devido a não uniformidade dos produtos obtidos. Como as sementes de urucum utilizadas neste estudo não apresentavam um perfil uniforme no teor de pigmento, na sedimentação diversas concentrações foram obtidas, sendo imprescindível uma padronização para se ter produtos em faixas comerciais ou na concentração desejada. Para a obtenção dessa padronização, utilizou-se um homogeneizador vertical, com capacidade de 5000kg, constituído por um sistema de helicóides do tipo naval sob agitação de 50RPM. A concentração final foi obtida pela média ponderada da bixina dos extratos base.

#### 3.3.2.4 – Armazenamento

Depois de padronizado o pigmento, uma amostra foi coletada para caracterização e colocada em recipientes de polietileno protegidos por grade metálica com capacidade de 1000Kg e armazenado em temperatura variando entre 10-18°C, em ambiente seco e com pouca luz.

#### 3.3.3 – Extração hidrossolúvel

##### 3.3.3.1 – Extração na bancada

Sobre uma massa de 1000g de sementes de urucum se adicionavam 1000g de hidróxido de sódio com concentração entre 0,6-1,0%; em seguida, foram colocadas em um sistema extrator estacionário constituído de um conjunto de helicóides do tipo naval sob agitação mecânica de 600RPM, durante um período de 10 minutos, na primeira extração. Com o auxílio de uma peneira de aço inox e furos de 2mm, as sementes de urucum foram separadas do extrato durante um período de 2 minutos.

Depois de drenado o solvente, as sementes foram conduzidas a mais dois ciclos para extração de pigmento, nos quais, como o pigmento se encontrava desprendido, o período de permanência no extrator foi de 5 minutos.

No final da filtração de cada ciclo de extração, em que se adotou um recipiente com escala volumétrica, alíquotas do extrato eram coletadas para determinação do teor de pigmento.

No final dos ciclos de extração, uma amostra do resíduo foi coletada para determinação da massa residual das sementes sem o pigmento.

##### 3.3.3.2 – Purificação

Conforme descrito no item 3.3.1.2.

### 3.3.4 – Extração na indústria

Sobre uma massa de 500kg de sementes de urucum foram adicionados 500L de hidróxido de sódio com concentração entre 0,6-1,0% e, logo depois, colocada em um sistema extrator estacionário constituído de um conjunto de helicóides do tipo naval sob agitação mecânica de 600RPM, durante um período de 30 minutos, na primeira extração.

Depois de drenado o solvente, as sementes foram conduzidas a mais dois ciclos para extração de pigmento, nos quais, como o pigmento se encontrava desprendido, o período de permanência no extrator foi de 10 minutos.

No final da filtração de cada ciclo de extração, em que se adotou um recipiente com escala volumétrica, alíquotas do extrato eram coletadas para determinação do teor de pigmento.

No final dos ciclos de extração, uma amostra do resíduo foi coletada para definição da massa residual das sementes sem o pigmento.

#### 3.3.4.1 – Purificação

Conforme descrito no item 3.3.2.1.

#### 3.3.4.2 – Precipitação do pigmento

O pigmento obtido na purificação foi precipitado pelo abaixamento do pH para uma faixa variando entre 2-4, conforme descrito por PRESTON & RICKARD (1980); PIMENTEL & STRINGHETA (1999a); para isto adicionou-se ácido sulfúrico através de chuva ácida, com concentração de 5%, sob agitação mecânica durante um período de 10 minutos; em seguida, foi deixado em repouso em um tanque protegido da luz por um período de 10-16 horas, para ocorrer a hidrólise dos pigmentos.

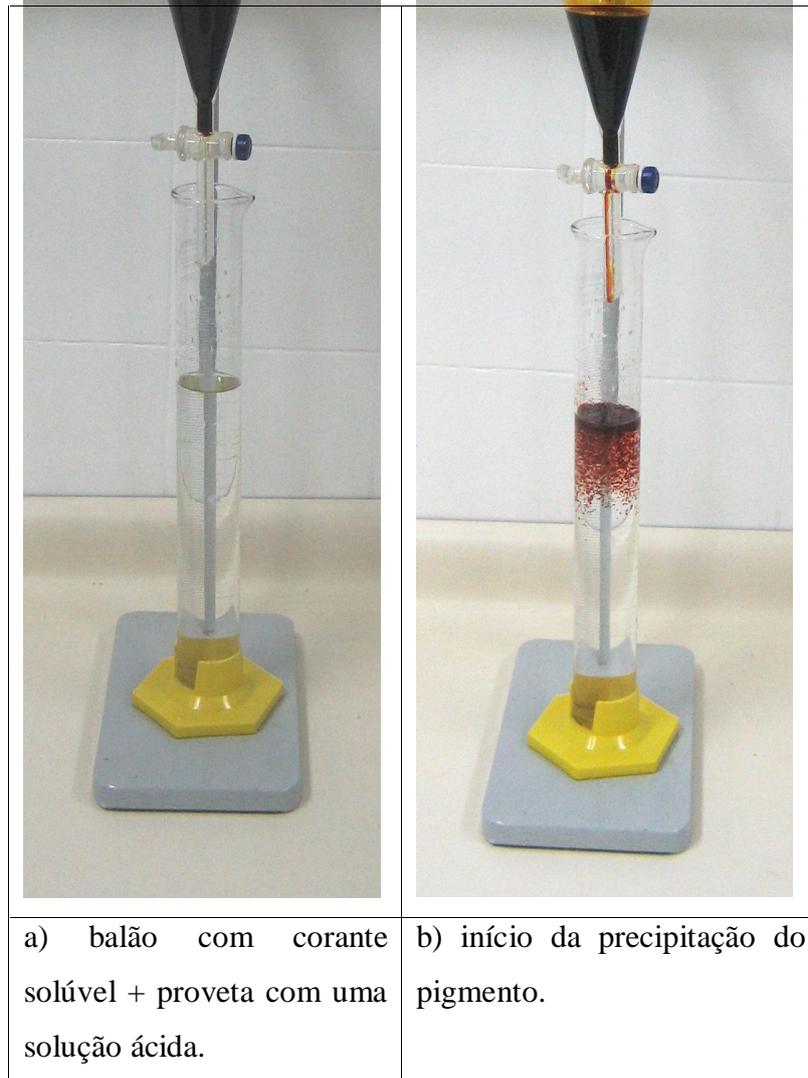


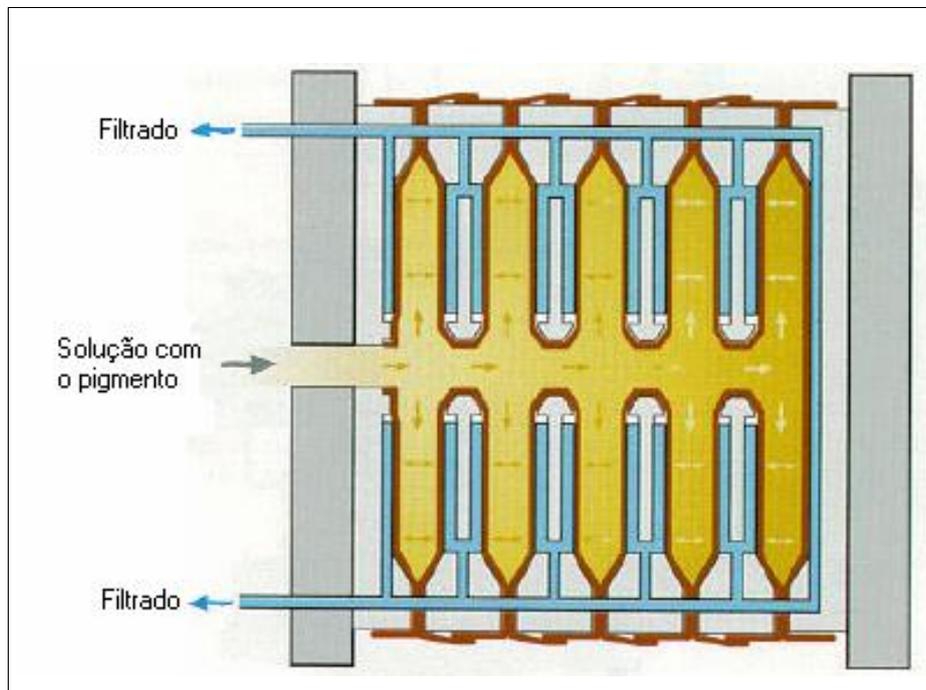
Figura 21 – Princípio da precipitação do pigmento de urucum.

#### 3.3.4.3 – Obtenção da torta através de filtro prensa de placas

Realizou-se a separação das fases pigmento/solução através de um filtro-prensa constituído de um sistema de placas de 630 x 630mm; com espaço entre as placas de 15mm, volume interno de 180 litros, pressão da bomba de 8bar e pressão de pistão de 300bar. O sistema de bombeamento era constituído de uma bomba positiva com três estágios e variador de frequência máxima de 60hz.

O filtro prensa de placas consiste em uma série de placas com cavidades em ambos os lados que, ao serem juntadas, deixam um espaço entre as duas placas consecutivas, formando uma câmara para receber as telas de filtragem, onde o pigmento é introduzido e

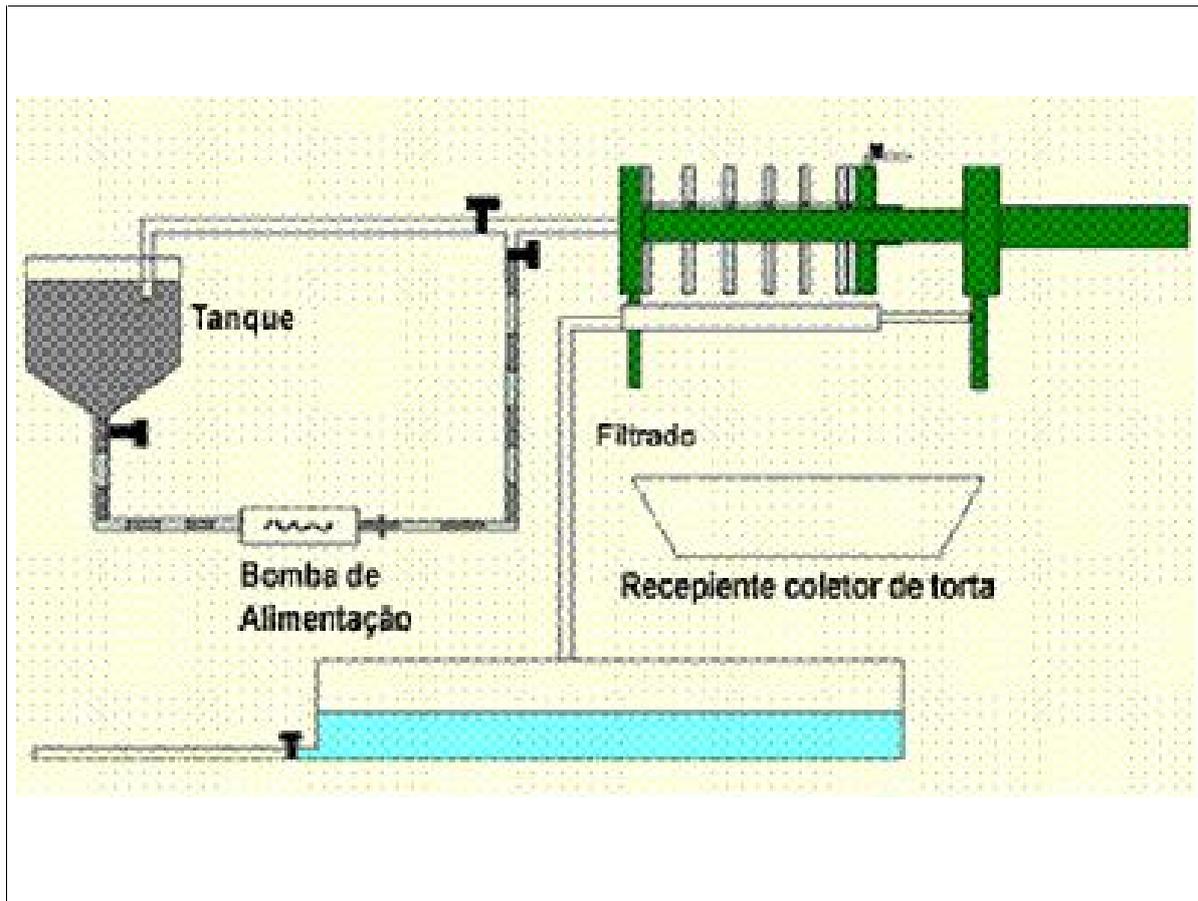
compactado. A Figura 22 mostra a parte interna de um filtro prensa de placas utilizadas para a produção de pigmento de urucum.



Fonte: Catálogo da Netzsch, (2003).

Figura 22 – Esquema de funcionamento de um filtro prensa de placas.

A suspensão sob pressão máxima de 8bar flui contra os elementos filtrantes permeáveis, que só permitem a passagem de líquido, retendo os sólidos. À medida que os interiores das câmaras vão sendo preenchida a pressão vai sendo gradativamente aumentada e a torta compactada a partir da superfície de contato com a tela; nesta filtração, o sólido retido forma, continuamente uma torta sobre os elementos filtrantes. O fluxograma de funcionamento de filtro-prensa se encontra na Figura 23.



Fonte: Catálogo da Netzsch (2003).

Figura 23 – Fluxograma de funcionamento de um filtro-prensa.

Para assegurar que o pigmento compacte no filtro-prensa, conforme mostrado na Figura 24 é necessário que o balanço de massa das concentrações das soluções (alcalina e ácida) seja suficiente para ocorrer a precipitação completa dos pigmentos extraídos das sementes. A Figura 25a mostra que após 10 horas de repouso o pigmento sedimentou e, enquanto isso, o mesmo não acontece na Figura 25b, na qual se observa que parte do pigmento, mesmo ocorrendo a precipitação, se manteve suspenso; isto acarreta compactação incompleta da torta no filtro-prensa.

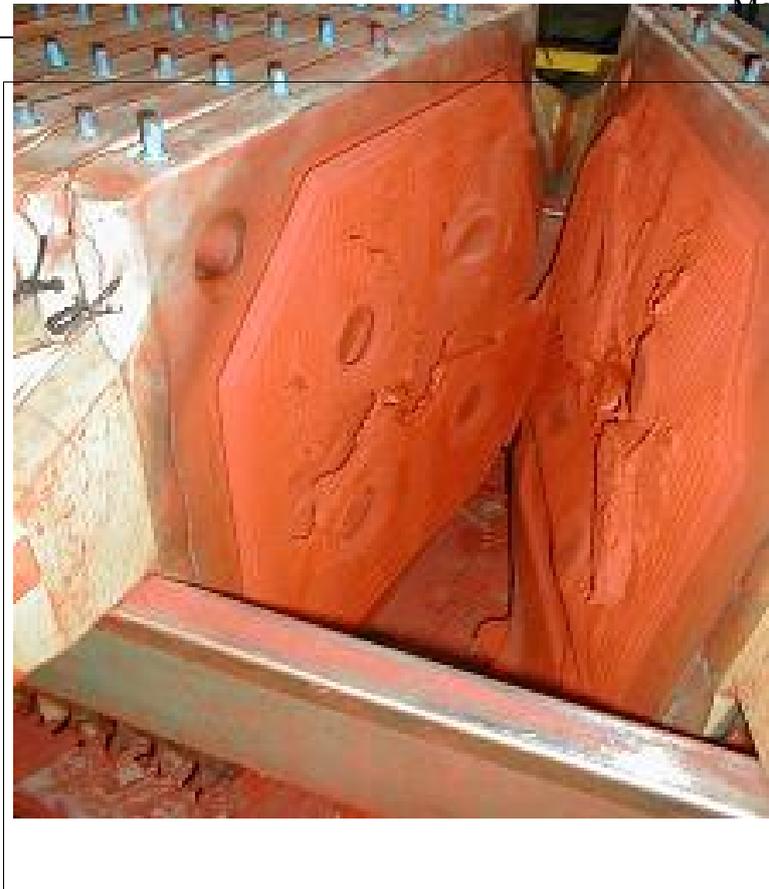


Figura 24 – Torta compacta no sistema de filtro-prensa.

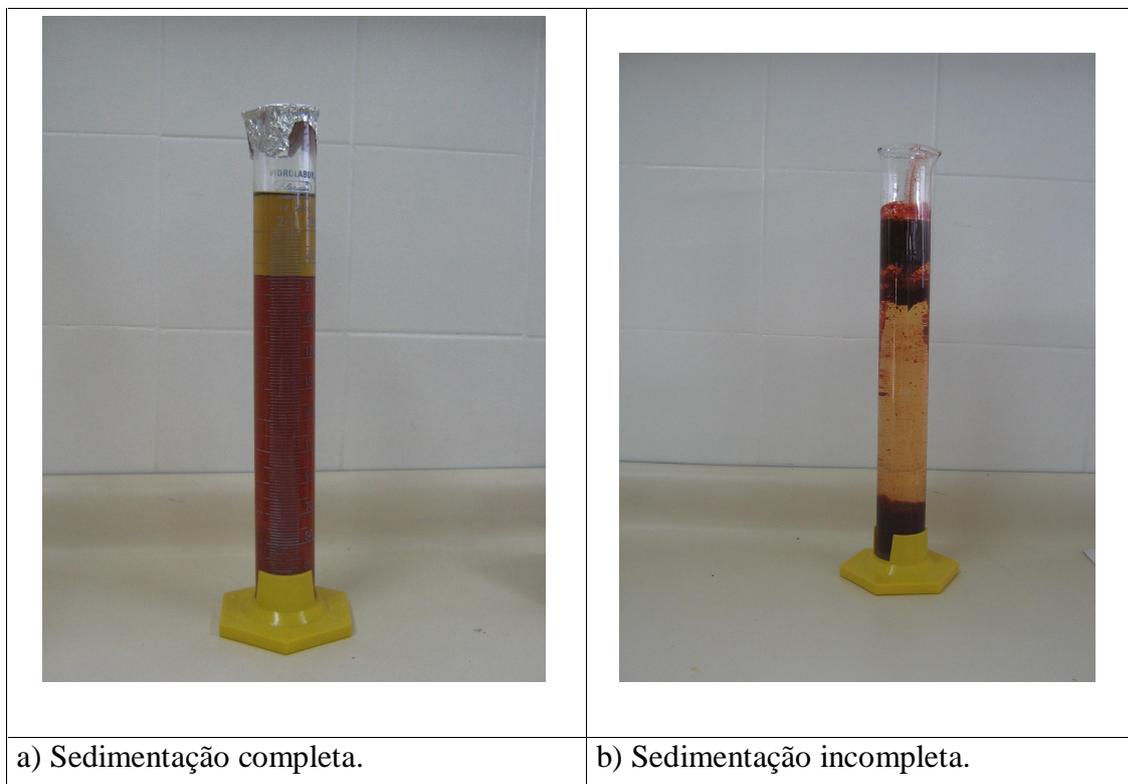
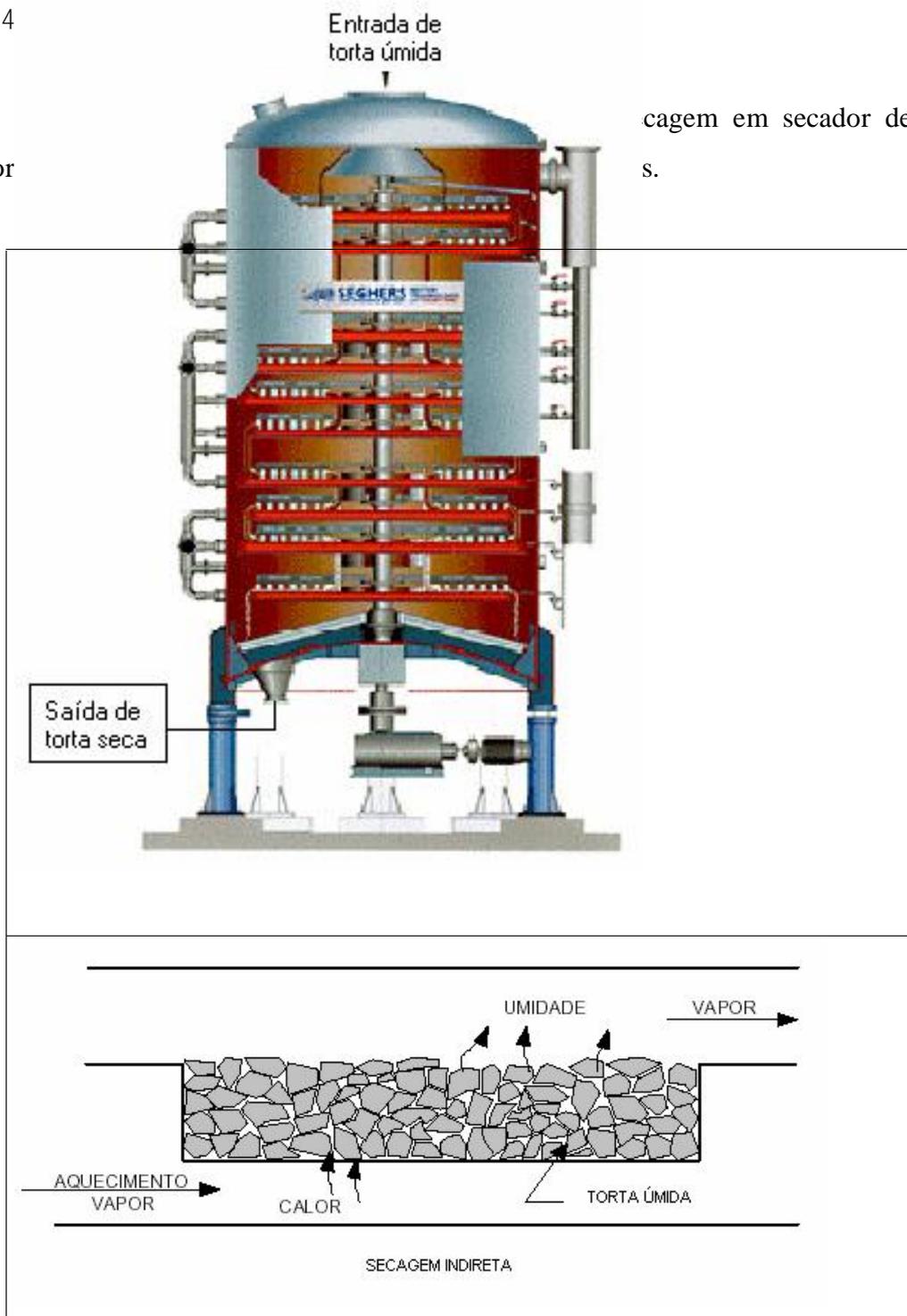


Figura 25 – Sedimentação de pigmentos de urucum.

3.3.4.4

concor



agem em secador de fluxo s.

Fonte: Catálogo da Seghers (2001).

Figura 26 – Sistema de secagem (Ilustração).

### 3.3.4.5 – Armazenamento do pigmento seco

Depois de seco, o pigmento foi acondicionado em tambor metálico protegido por um saco plástico de polietileno com capacidade de 150kg; em seguida, armazenado em câmara de refrigeração a temperatura de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### 3. 4 – Armazenamento das amostras para estudo da estabilidade

Os pigmentos obtidos através dos processos lipossolúvel e hidrossolúvel, e um formulado pela diluição de pigmento seco mais óleo vegetal, foram acondicionados em frascos de polietileno fosco e armazenados por um período de 160 dias nas temperaturas de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $14 \pm 4^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar  $60 \pm 5\%$ .

Para a determinação da estabilidade dos pigmentos, uma alíquota de cada amostra foi coletada a cada 20 dias, para acompanhamento da realização do teor de pigmento.

Para evitar erros durante a coleta das amostras nos extratos lipossolúveis, isto porque, QUEIROZ et al. (2001), observaram que o pigmento sedimenta em função do tempo de armazenamento; antes de retirada a alíquota para análise, o recipiente foi bruscamente agitado por um período de 5 minutos.

Em todas as fases, as análises do teor de pigmento foram realizadas em triplicata.

### 3.5 – Estudo cinético do pigmento de urucum

O estudo cinético foi realizado para determinação das curvas das isotermas de dessecamento do pigmento de urucum, ajustando-se as curvas de secagem experimentais, através das Equações 14, 15, 16, 17 e 18, que correspondem aos modelos para as equações de Brooker, Page, Midilli & Kucuk, Fick e dos resíduos, respectivamente. Esses modelos foram escolhidos em virtude de serem simples e ainda assim descreverem de maneira satisfatória, a secagem, conforme descrito por CAVALCANTI MATA (1997).

As temperaturas estudadas foram de 60, 70, 80, 90 e  $100^{\circ}\text{C}$ ; as amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio previamente dessecadas e os resultados experimentais

foram obtidos em um equipamento de infravermelho pré-ajustado para a temperatura desejada e período de 30 minutos.

$$RU = \frac{X}{X_0} = c \exp(-kt) \quad (14)$$

$$RU = \frac{X}{X_0} = \exp(-Kt^n) \quad (15)$$

$$RU = \frac{X}{X_0} = a \exp(-Kt^n) + bt \quad (16)$$

$$RU = \frac{X}{X_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2}\right] \quad (17)$$

$$RU = \frac{X}{X_0} = a \exp(-bt) + c \exp(-dt) \quad (18)$$

Em que:

$X_0$  = conteúdo de água inicial, decimal base seca;

$X$  = conteúdo de água, decimal base seca;

$X_e$  = conteúdo de água de equilíbrio, decimal base seca;

a, b, c, d e n = coeficiente, geralmente dependente da temperatura e do produto;

k = constante de secagem,  $\text{min}^{-1}$ ;

t = tempo de secagem, min;

$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e}$  = razão de umidade, adimensional;

$D_{ef}$  = difusividade efetiva,  $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

## 3.6 – Cálculo dos rendimentos

Os rendimentos dos pigmentos obtidos nos processos lipossolúvel e hidrossolúvel foram calculados relacionando-se o somatório percentual obtido em cada extração com o percentual de pigmento das sementes de urucum estudadas.

Calcularam-se os rendimentos nas extrações de bancada e industrial através das Equações 19 e 20, respectivamente.

$$\eta = \frac{\sum_{i=3} (pig_1 \cdot m_1 + pig_2 \cdot m_2 + pig_3 \cdot m_3)}{pig_{semente} \cdot P} \cdot 100 \quad (19)$$

Em que:

$pig_1, pig_2$  e  $pig_3$  = *pigmento* das extrações, %;

$m_1, m_2$  e  $m_3$  = *massa* de cada extração, g;

$P$  = *massa* de semente, g;

$pig_{semente}$  = *pigmento* das sementes, %.

$$\eta = \frac{\sum_{i=3} (pig_1 \cdot v_1 + pig_2 \cdot v_2 + pig_3 \cdot v_3)}{pig_{semente} \cdot P} \cdot 100 \quad (20)$$

Em que:

$pig_1, pig_2$  e  $pig_3$  = *pigmento* das extrações, %;

$v_1, v_2$  e  $v_3$  = *volume* de cada extração, L;

$P$  = *massa* de semente, kg;

$pig_{semente}$  = *pigmento* das sementes, %.

### 3.7 – Degradação dos pigmentos

#### 3.7.1 – Degradação térmica dos pigmentos

Realizou-se o estudo da degradação térmica dos pigmentos, a fim de se obter uma temperatura ótima de processamento. No processo lipossolúvel, quando as sementes são submetidas ao processo de extração, através de agitação mecânica em função do tempo, ocorre aumento na temperatura no sistema extrator; portanto, é necessário estabelecer limite no tempo de processo, haja vista que diversos pesquisadores: MCKEOWN (1962); FERREIRA et al. (1999); PRENTICE-HER NANDEZ (1994), apresentaram resultados sobre degradação provocada pela temperatura nos pigmentos extraídos do urucum.

Para verificar a degradação térmica do pigmento presente nos extratos obtidos por extração lipossolúvel e hidrossolúvel, as amostras foram submetidas às temperaturas de 90, 110 e 120°C, durante o período de 60 minutos, em estufa com infravermelho; em seguida, foram homogeneizadas antes de se retirar uma alíquota para análise de cromatografia líquida de alta eficiência e teor de pigmento.

#### 3.7.2 – Degradação química dos pigmentos

Para assegurar que durante as etapas de extração no processo hidrossolúvel não ocorresse degradação química do pigmento e determinar qual a concentração de álcalis utilizada para extração hidrossolúvel, um experimento auxiliar foi verificado com soluções de hidróxido de sódio com 1, 2, 3 e 4%, evento este necessário devido à presença de óleo nas sementes. Segundo SILVA (1999), quanto maior a concentração de hidróxido de sódio na solução extratora de pigmento, mais rápida será a velocidade de saponificação do óleo, dificultando, assim, a compactação da torta no filtro prensa.

Em uma massa de 1000g de sementes de urucum foram adicionados 1000mL de hidróxido de sódio; em seguida, a mistura foi colocada em um sistema extrator estacionário constituído de um conjunto de helicóides do tipo naval sob agitação mecânica de 600RPM, durante um período de 10 minutos; com o auxílio de uma peneira de aço inox e furos de 2mm, as sementes de urucum foram separadas dos extratos; logo após,

acondicionada em vidro âmbar e armazenada na temperatura de  $25 \pm 4^{\circ}\text{C}$  durante 420 minutos.

A fim de verificar a influência dos diferentes valores de pH, uma porção do extrato obtido com uma solução de hidróxido de sódio a 1% foi fracionada em três porções; depois, adicionou-se ácido sulfúrico a 5% até o pH de 3, 8 e 10, respectivamente; em seguida, foi acondicionada em vidro âmbar e armazenada na temperatura de  $25 \pm 4^{\circ}\text{C}$  pelo tempo de 420 minutos.

### 3.8 – Análise estatística

Os dados obtidos nas extrações lipossolúvel e hidrossolúvel foram submetidos a análise estatística, utilizando-se o programa *Assistat* Versão 7.3 beta. Fez-se a comparação entre as médias de tratamentos através do teste de Tukey a 1% e 5% de probabilidade, mediante o emprego do *software* 6.5 beta, SILVA (1996).

### 3.9 – Avaliação quantitativa dos parâmetros de extração dos pigmentos

A avaliação quantitativa dos parâmetros de extração dos pigmentos de urucum, pelos métodos lipossolúvel e hidrossolúvel foi utilizada com o propósito de se obter uma configuração ótima de processamento no sistema desenvolvido, verificando-se o comportamento das variedades em relação aos teores de impurezas estudadas.

## 3.10 – Fluxogramas dos processos estudados

Na Figura 27 apresenta os fluxogramas das extrações dos processos estudados para as extrações dos pigmentos presentes nas sementes de urucum, pelos métodos lipossolúvel e hidrossolúvel.

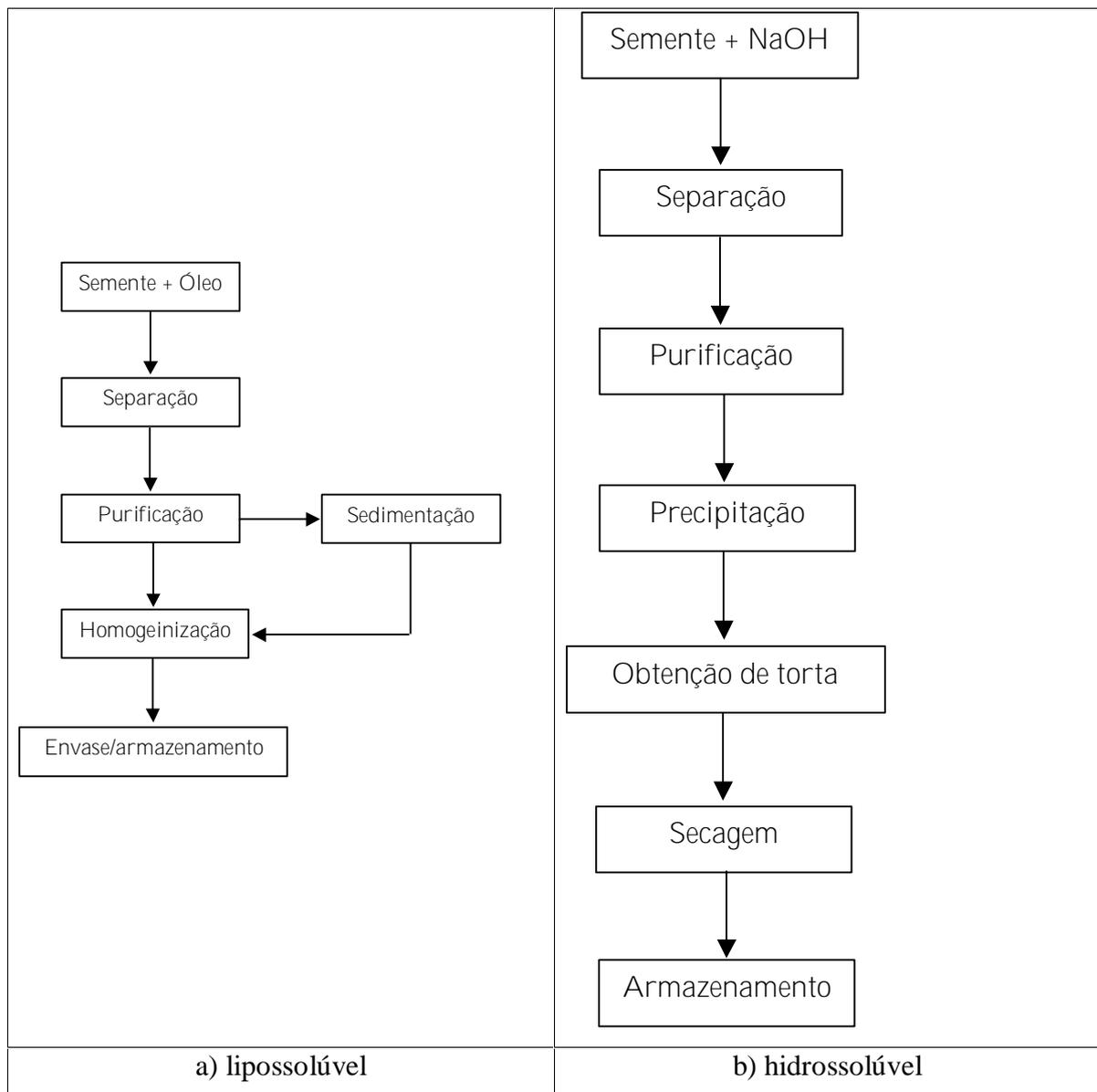


Figura 27 – Fluxogramas dos processos de extrações estudados.

## 4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos da caracterização das extrações dos pigmentos presentes nas sementes de urucum, pelos métodos lipossolúvel e hidrossolúvel, respectivamente, assim como o desempenho desses pigmentos expostos a diferentes temperaturas e armazenados por períodos prolongados, são discutidos a seguir:

### 4.1 – Caracterização das sementes de urucum

#### 4.1.1 – Teor de pigmento

Na Figura 28 se encontram os resultados dos teores de pigmentos obtidos para as sementes de urucum utilizadas para extração no presente estudo.

Os resultados dos teores de pigmentos obtidos indicam que ocorreram variações significativas entre as variedades, sendo que a semente da variedade Embrapa tem um teor de 3,50%, resultado este acima difere do encontrado por STRINGUETA et al. (1999), que obtiveram um valor médio de 2,68%; entretanto, abaixo do valor máximo obtido por OLIVEIRA et al. (1999), que foi de 4,80%.

Os valores do teor de pigmentos encontrados nas sementes de urucum mista e piave vermelha, que foram de 2,84 % e 2,46% respectivamente, estão mais próximas aos obtidos por STRINGUETA et al. (1999).

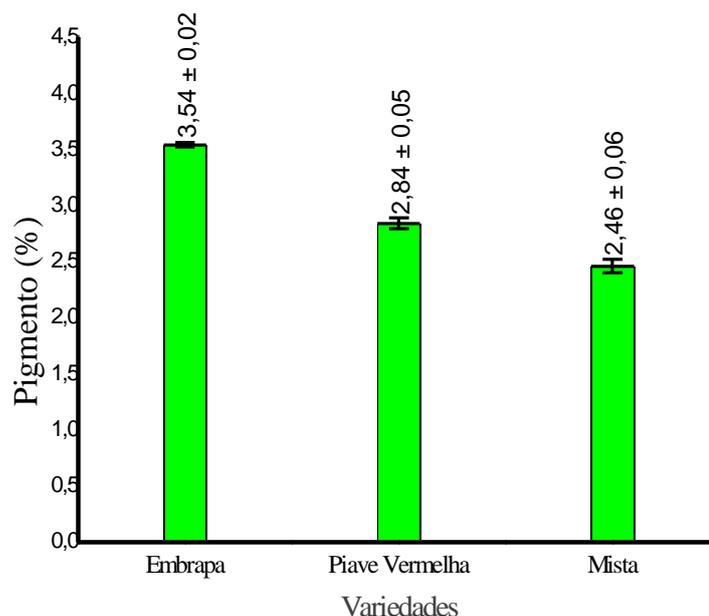


Figura 28 – Teor de pigmentos nas sementes de urucum.

#### 4.1.2 – Teor de água das sementes de urucum

Os teores de água das sementes de urucum foram de 12,20, 11,90 e 12,30% respectivamente para a variedade Embrapa, piave vermelha e mista. Encontram-se na Figura 29, que não existe diferença significativa entre as variedades estudadas.

De acordo com CORREIA et al. (1991), citados por OLIVEIRA et al. (1996), o valor limite do teor de água para armazenamento deve ser de 9,50%, pois valores acima provocam alterações no produto durante o armazenamento, possibilitando o aquecimento, o que promove a fermentação das sementes. Como a periodicidade de produção das sementes de urucum no Brasil se concentra em períodos curtos, faz-se necessário armazenar as sementes por períodos longos e sem sistema de refrigeração. Na extração industrial, o gerenciamento do teor de água é um parâmetro que requer bastante atenção, visto que as origens das sementes são de vários produtores desatentos à padronização desses valores. Para LIMA et al. (2000), o conhecimento no teor de água no qual o produto se encontra, é fundamental e, com isto possibilita, de forma adequada,

seu gerenciamento nas etapas pós-colheita e, em consequência, evita principalmente sua deterioração.

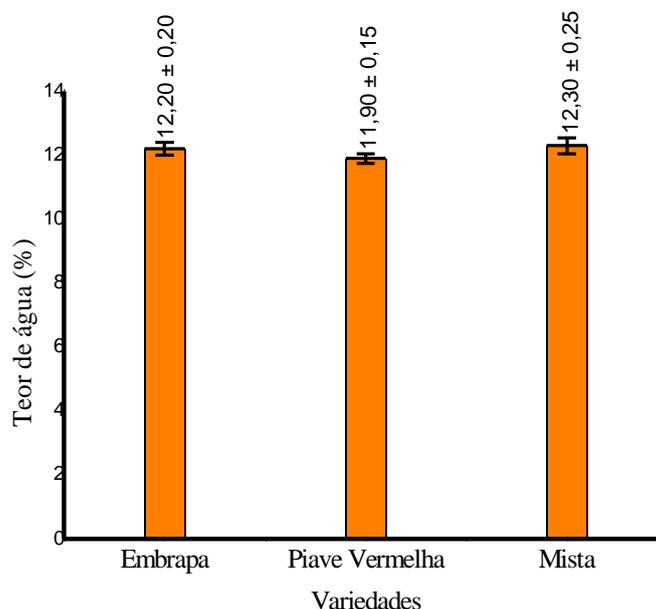


Figura 29 – Teor de água nas sementes de urucum.

Na Figura 30 pode-se observar como uma amostra de semente de urucum com teor de água na recepção de 15%, quando é submetida ao armazenamento por período de 60 dias em temperatura de  $25 \pm 4^{\circ}\text{C}$  pode-se deteriorar. Observa-se que, após 15 dias de armazenamento, o processo de deterioração se inicia e com 60 dias de exposição fica bastante visível a total deterioração dessas sementes, transformando-se em um produto sem valor comercial e imprópria para ser utilizada na produção de corantes para fins alimentícios.

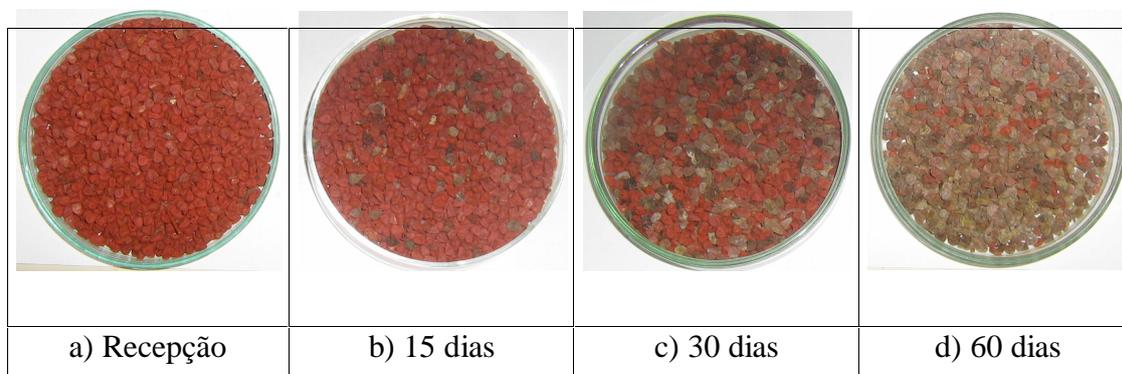


Figura 30 – Deterioração nas sementes de urucum, durante o armazenamento.

## 4.1.3 – pH das sementes de urucum

O pH das sementes de urucum encontrados nesta pesquisa, encontram-se na Figura 31. Observa-se que não houve diferença significativa entre as variedades estudadas e seu valor que é de 6,23 para a variedade Embrapa, 6,11 para a variedade Piave vermelha e de 6,11 para as sementes da variedade mista.

O acompanhamento do pH nas sementes de urucum é útil para estabelecer as concentrações das soluções extratoras em processo de extração pelo método hidrossolúvel. De acordo com os resultados obtidos por PRENTICE-HERNANDEZ (1992), que estudou o efeito produzido pela variação do pH nos pigmentos presentes em extratos alcalinos de urucum, o pH tem influência decisiva na qualidade da bixina presente nos extratos; valores superiores a 10,74 diminuem drasticamente o teor de bixina nos extratos.

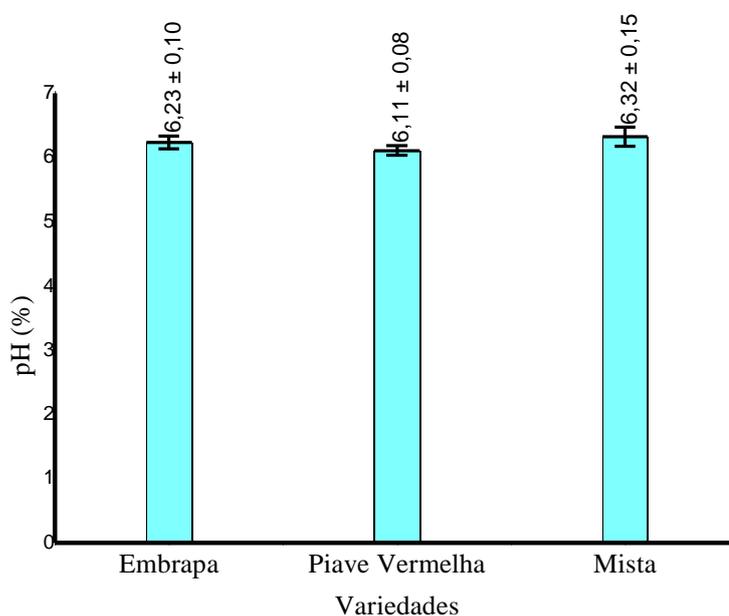


Figura 31 – pH das sementes estudadas de urucum.

#### 4.1.4 – Caracterização granulométrica

Uma forma de se minimizar o desgaste físico nos equipamentos utilizados nos processos para extração dos corantes presentes nas sementes de urucum, consiste em se submeter as sementes antes do processo de extração a peneiras vibratórias, que reduz significativamente o percentual do teor de impurezas, conforme resultados apresentados na Figura 32; entretanto, as regulagens dessas peneiras devem ser otimizadas, pois o atrito provocado por elas nas sementes pode remover significativamente o seu teor de pigmento.

Observa-se também que a maior retenção para as variedades de sementes de urucum estudadas ocorreu na peneira com diâmetro de 2,80mm; desta forma, em um sistema de beneficiamento de sementes para produção de corantes, esta peneira garante satisfatoriamente a remoção de impurezas.

É importante, também, relatar que, nas sementes da variedade mista, os resultados obtidos na peneira de 4,80mm e no prato foram superiores em relação às variedades Embrapa e Piave vermelha mostrando, assim, que no tratamento pós-colheita das sementes não se adotou nenhum padrão.

De acordo com os resultados obtidos por OLIVEIRA et al. (1996), a perda do teor de pigmento das sementes está relacionada diretamente à não otimização das regulagens dos equipamentos utilizados para o beneficiamento pós-colheita; esta falta de padronização nas máquinas pode reduzir em até 20% do teor de pigmento, comparando-se com o seu valor antes do beneficiamento.

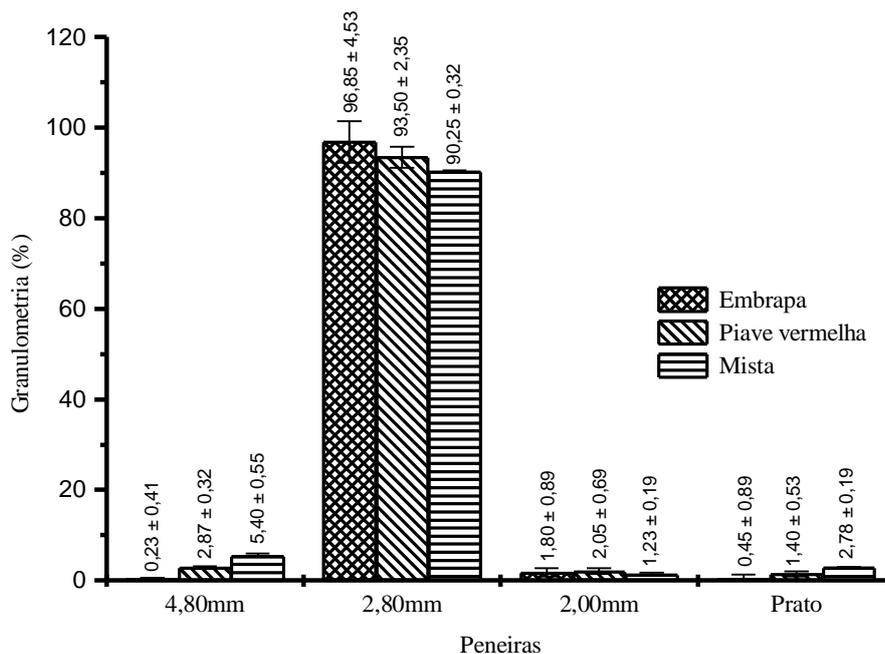


Figura 32 – Granulometria das sementes de urucum.

Determinou-se nas frações obtidas na granulometria, o teor de pigmento, conforme apresentado na Figura 33. Os valores encontrados são bastante divergentes sendo que, nas malhas que retiveram apenas sementes, os valores encontrados são praticamente os mesmos obtidos na caracterização, enquanto que, no prato, os valores são superiores a 5% no teor de pigmento, isto mostra que o sistema de peneiramento não promove apenas a eliminação dos teores de impurezas, mas também parte do teor de pigmento. Esses valores obtidos são significativos, visto que o percentual em massa do teor de pigmento nas sementes é relativamente baixo, relacionando com o peso global das sementes. Para evitar este tipo de prejuízo no beneficiamento é necessário que as máquinas empregadas no beneficiamento estejam bem ajustadas, e que possibilite apenas a remoção das impurezas presentes nas sementes de urucum.

Observa-se também que os percentuais no teor de pigmento nas peneiras e no prato para a variedade Embrapa, foram superiores aos obtidos para as demais variedades de sementes de urucum estudadas, isto é justificado pelo fato dessa variedade ter apresentado resultado no teor de pigmento na recepção superior às demais variedades.

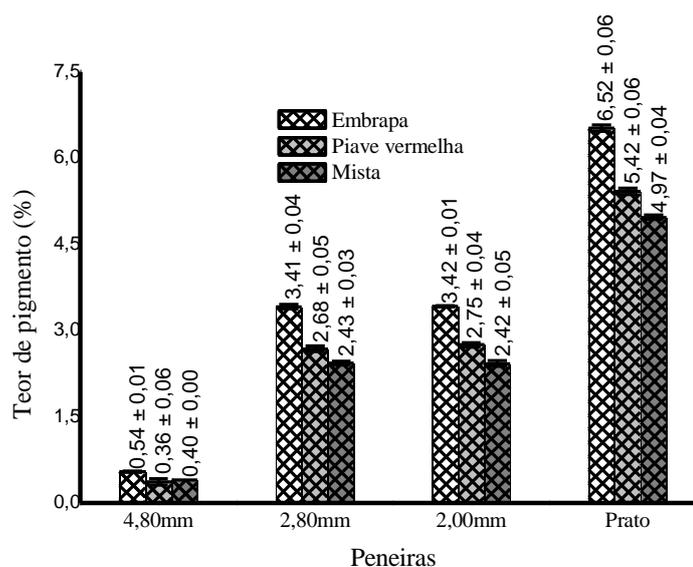


Figura 33 – Teor de pigmento do urucum em função do processo de separação por granulometria.

#### 4.1.5 – Teores de impurezas minerais nas sementes de urucum

O manejo das sementes após a colheita ainda não é uma atividade bem desenvolvida entre nossos produtores; em muitos casos, a secagem é feita a céu aberto, expondo as sementes em contato direto com todo tipo de impurezas e, quando essas sementes são ensacadas, juntam-se pedras, parafusos, pregos e sementes de outras culturas e, sendo assim, vários prejuízos são quantificados desde a depreciação dos equipamentos das indústrias, uma vez que os equipamentos para extração dos pigmentos presentes nas sementes têm preços elevados, e também o comprometimento na qualidade final dos pigmentos obtidos, enquanto para os produtores os prejuízos resultam na diminuição dos preços e, em alguns casos, na rejeição pelas indústrias das sementes, devido à falta de qualidade.

Para demonstrar a falta de manejo adequado indicado pelo produtor nas sementes de urucum, quantificou-se os teores de impurezas minerais, conforme mostrado na Figura 34; pode-se afirmar que os valores obtidos no retido para o grau de impurezas minerais nas variedades Embrapa e Piave vermelha são relativamente iguais aos encontrados para as sementes; por outro lado, na variedade mista o valor das

impurezas minerais do prato é muito significativo; mostrando, então, que as sementes não receberam os cuidados necessários para a sua manutenção de qualidade pós-colheita. As sementes de urucum nessas condições acabam provocando depreciação física acentuada no sistema de extração de pigmento de urucum.

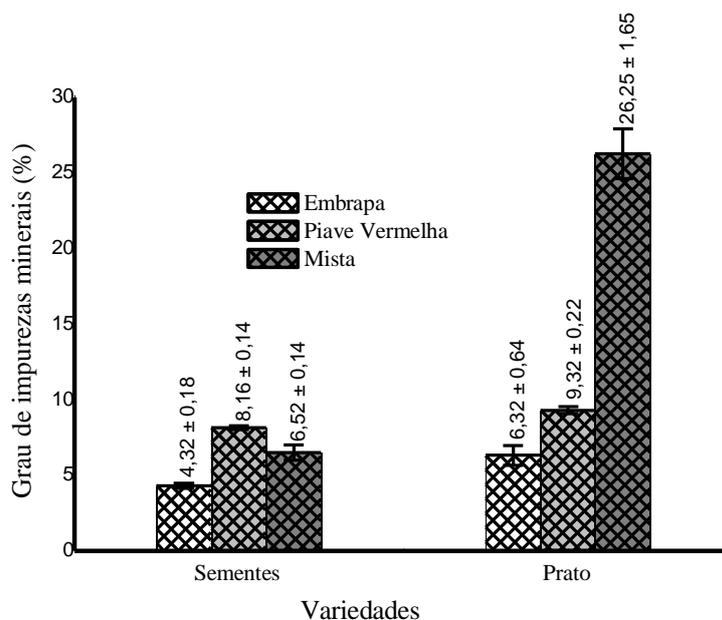


Figura 34 – Teores de impurezas minerais nas sementes e no Prato coletor da caracterização granulométrica.

A técnica empregada para separar as impurezas presentes nas sementes é ainda rudimentar; não existem equipamentos que possibilitem níveis satisfatórios de remoção das impurezas, as quais ocorrem de duas formas, em que a primeira consiste nas impurezas oriundas da própria planta, conforme a Figura 35a; na colheita, que é realizada de forma manual com cachos e nas etapas de beneficiamento, percentuais dessas impurezas permanecem junto com as sementes, caso em que o comprometimento no processo de extração do corante está relacionado apenas ao valor econômico da matéria-prima, porém os equipamentos não são muito depreciados; a segunda forma, representada pela Figura 35b, apresenta os tipos de impurezas propriamente ditas, tais como: metais, grãos de outras plantas e pedras, na maioria das vezes, originárias dos maus cuidados pós-colheita; esses tipos de impurezas acabam comprometendo o processo de extração de pigmentos na planta industrial. Neste caso, provoca significativamente o desgaste nos equipamentos. As sementes de urucum com níveis de

impurezas fora do padrão de mercado impossibilita, em alguns casos a sua utilização para extração de pigmentos.

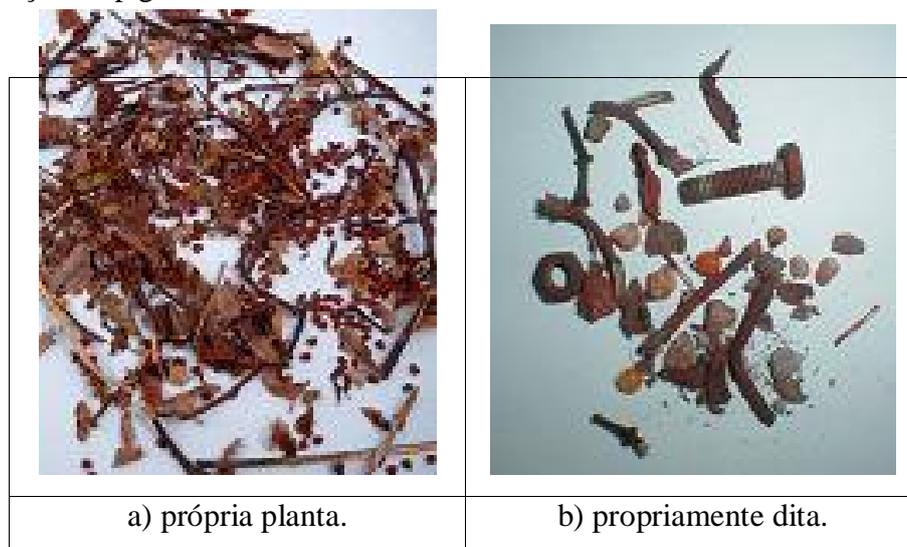


Figura 35 – Tipos de impurezas presentes nas sementes de urucum.

#### 4.2 – Extração lipossolúvel e hidrossolúvel na bancada

##### 4.2.1 - Influência dos teores de impurezas na extração

Para demonstrar que os efeitos provocados pelos teores de impurezas presentes nas sementes de urucum durante as etapas de processamento, o extrato obtido na primeira extração foi submetido à purificação utilizando-se uma peneira estática gravitacional, com diâmetro de 4 polegadas com uma tela de 20 micras, conforme os resultados mostrados na Figura 36; observam-se que as variações da massa filtrada entre as variedades, para ambos os processos e, também, que nos extratos hidrossolúveis os teores de impurezas nas sementes dificultam ainda mais o processo de purificação, o que pode ser justificado pela ocorrência dessas impurezas se sedimentarem bem mais rápido; conseqüentemente, provoca obstrução dos furos da tela de filtração, impedindo a passagem do extrato.

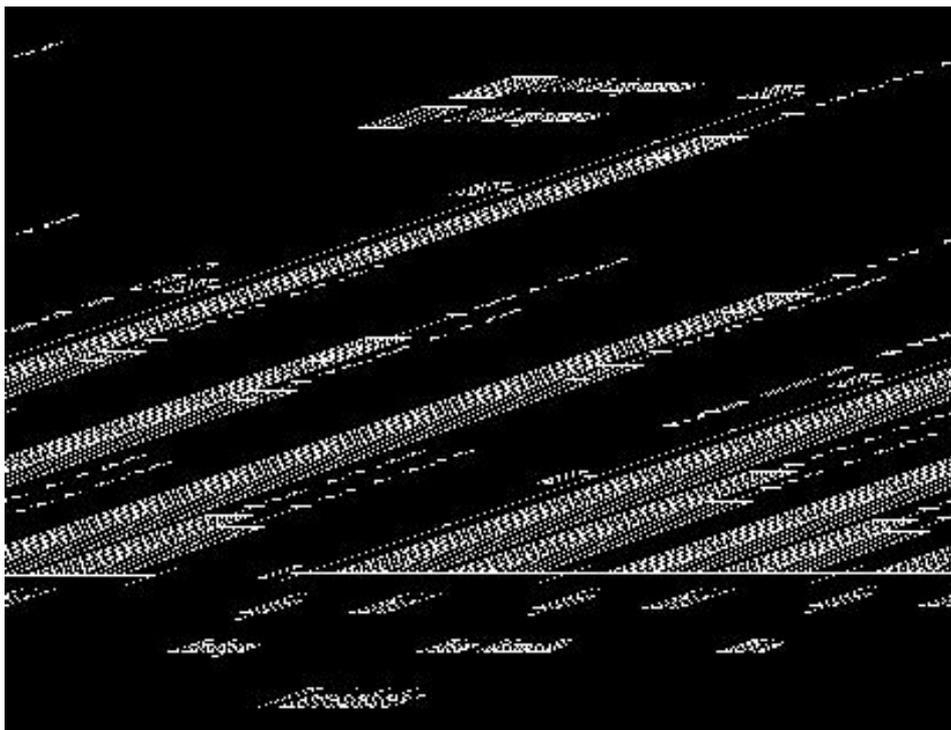


Figura 36 – Influência dos teores de impurezas na purificação dos extratos.

#### 4.2.2 – Influência do teor de água na extração de bancada

Para identificar se o teor de água influenciava nos rendimentos das extrações, um experimento com uma amostra de sementes de urucum com umidade inicial de 14%, foi submetido a secagem, em temperatura de 60°C até 12% e 9% de umidade, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 17; verifica-se no processo lipossolúvel e a medida em que se iniciou nova fase de extração, redução da obtenção de pigmento.

Analisando-se os resultados obtidos na primeira extração para o processo lipossolúvel, conclui-se que o rendimento aumenta em função do teor de água, o qual pode ser explicado pela menor resistência e/ou, aderência do pigmento nas sementes de urucum.

No processo hidrossolúvel, na primeira extração, a solução tem dificuldade de fluidez sobre o sistema de filtração, em função da presença das sementes e pela obstrução dos furos da tela pelas impurezas; na medida em que é adicionada uma nova solução extratora, ocorre dissolução do pigmento, facilitando sua fluidização, e então o

rendimento na segunda extração é superior, mas isto pode ser desfavorável na produção de corante, uma vez que aumenta o tempo necessário para completarem todas as fases, visto que o extrato está com o pH alcalino; com aumento no tempo para o processo alcalino, as reações de saponificação são mais intensas afetando significativamente as etapas seguintes, destacando-se a não compactação do pigmento no filtro-prensa.

Em relação ao rendimento final obtido e calculado pelo somatório dos resultados individuais das extrações, constata-se que no processo lipossolúvel o teor de água nas sementes influencia nos resultados; no entanto, no processo hidrossolúvel os diferentes teores de água nas sementes de urucum não exercem nenhuma interferência nos rendimentos.

Tabela 17 – Extrações individuais e os rendimentos dos processos, em função do teor de água.

Umidade (%)	Extrações (%)						Rendimento $\eta$	Processo
	1 <sup>a</sup>	$\epsilon$	2 <sup>a</sup>	$\epsilon$	3 <sup>a</sup>	$\epsilon$		
9	35,14	1,01	26,51	0,93	20,15	0,78	81,8	Lipossolúvel
12	39,64	0,83	25,68	0,89	19,93	0,69	85,25	
14	41,78	0,86	26,4	0,87	18	0,75	86,18	
9	29,94	0,34	49,88	0,49	13,38	0,53	93,2	Hidrossolúvel
12	30,91	0,38	49,56	0,63	13,52	0,66	93,99	
14	27,76	0,48	49,54	0,28	16,67	0,46	93,97	

Verificou-se, por meio da análise de variância e conforme apresentado nas Tabelas 18 e 19, que existem diferenças significativas em nível de 1% de probabilidade para os fatores teor de água e processo; enquanto que, para interação entre teor de água *versus* processos; não existiram diferenças significativas aplicando-se o teste de Tukey. Também não foi aplicado o teste de comparação de médias por que o F de interação não foi significativo.

Tabela 18 – Análise de variância para o teor de água em função dos processos estudados.

FV	GL	QM	SQ	F
Umidade(F1)	2	22,32	11,16	7,02 **
Processos(F2)	1	390,13	390,13	245,24 **
Int. F1xF2	2	10,55	5,28	3,32 ns
Resíduo	12	19,09	1,59	
Total	17	442,10		

\*\* Significativo em nível de 1% de probabilidade.

\* Significativo em nível de 5% de probabilidade.

ns não significativo.

Em que:

FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; QM = Quadrado médio;

SQ = Soma de quadrado e F = Estatística do teste F.

Tabela 19 – Comparação entre as médias e médias de interação do teor de água para os processos de extrações estudados.

Umidade (%)			Processos	
9	12	14	lipossolúvel	hidrossolúvel
87,52 b	89,62 a	90,07 a	84,41 b	93,72 a
DMSumidade: 1,91			DMSprocessos: 1,29	
Interação entre umidade versus processos				
Teor de água (%)	Processos			
	lipossolúvel	hidrossolúvel		
9	81,83	93,22		
12	85,25	93,99		
14	86,18	93,97		
MG: 89,07 e CV%: 1,42				

Observação: as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Em que:

DMS = Diferença mínima significativa; MG = Média geral e CV% = Coeficiente de variação em %.

#### 4.2.3 – Influência dos teores de impurezas na extração de bancada

Fez-se uma comparação entre as extrações com os teores de impurezas de 0,50% e 2,00% presentes nas sementes de urucum, conforme apresentados na Tabela 19.

Quando as sementes de urucum apresentavam 0,50% do teor de impurezas no processo lipossolúvel, os rendimentos nas extrações decresceram em função das lavagens com o solvente extrator, mas quando a extração foi realizada com sementes para as variedades Piave vermelha e mista com 2,00% de impurezas, observa-se que os rendimentos obtidos na segunda extração foram superiores aos obtidos na primeira extração demonstrando, assim, que dependendo do grau de impurezas nas sementes, o sistema de extração de pigmento é afetado.

Comparando-se os rendimentos obtidos nas extrações no processo hidrossolúvel, com teores de impurezas de 0,50% e 2,00%, observa-se que os rendimentos extraídos na segunda extração para as variedades são superiores aos obtidos na primeira extração.

Pelos resultados obtidos e conforme apresentados na mesma Tabela 19, tem-se que os valores dos rendimentos obtidos no processo lipossolúvel, quando comparados com os rendimentos do processo hidrossolúvel, são inferiores para os teores de impurezas de 0,50% e 2,00%, mostrando, inclusive maior eficácia da solução extratora.

Tabela 20 – Extração na bancada em função dos teores de impurezas.

Variedade	Teor de impureza: 0,50%						Rendimento $\eta$	Processo
	Extrações (%)							
	1 <sup>a</sup>	$\epsilon$	2 <sup>a</sup>	$\epsilon$	3 <sup>a</sup>	$\epsilon$		
Embrapa Piave vermelha	43,21	0,90	25,14	0,53	19,01	0,81	87,36	Lipossolúvel
Mista	37,22	0,30	24,56	0,43	16,35	0,58	78,13	
Embrapa Piave vermelha	40,09	0,99	27,32	0,30	16,00	0,20	83,41	
Mista	37,22	0,30	24,56	0,43	16,35	0,58	78,13	
Embrapa Piave vermelha	26,00	2,34	43,12	2,05	23,07	0,65	92,19	Hidrossolúvel
Mista	26,07	1,69	34,56	2,65	29,63	0,77	90,26	
Embrapa Piave vermelha	24,87	2,14	42,55	0,87	27,66	2,08	95,08	
Mista	26,07	1,69	34,56	2,65	29,63	0,77	90,26	

Variedade	Teor de impureza: 2%						Rendimento $\eta$	Processo
	Extrações (%)							
	1 <sup>a</sup>	$\epsilon$	2 <sup>a</sup>	$\epsilon$	3 <sup>a</sup>	$\epsilon$		
Embrapa Piave vermelha	34,21	0,94	28,22	0,27	17,32	1,08	79,75	Lipossolúvel
Mista	23,98	0,89	25,20	1,19	20,13	0,78	69,31	
Embrapa Piave vermelha	28,16	0,39	32,33	1,52	14,00	0,04	74,49	
Mista	23,98	0,89	25,20	1,19	20,13	0,78	69,31	
Embrapa Piave vermelha	20,00	2,69	48,11	1,05	20,13	1,54	88,24	Hidrossolúvel
Mista	21,04	2,78	32,09	1,64	31,25	1,13	84,38	
Embrapa Piave vermelha	17,32	1,54	37,55	2,34	29,5	0,63	84,37	
Mista	21,04	2,78	32,09	1,64	31,25	1,13	84,38	

Verificou-se, por meio da análise de variância e conforme indicados nas Tabelas 21 e 22, que existem diferenças significativas em nível de 5% de probabilidade para os fatores variedades e teores de impurezas. Para o fator tipos de extração (bancada e indústria), interações variedades versus teores de impurezas e variedades versus tipos de extração, que existem diferenças significativas em nível de 1% de probabilidade. Para as interações variedade versus teores de impurezas; teores de impurezas versus tipos de extração e entre variedades versus teores de impurezas versus tipos de extração, que não existiram diferenças significativas.

Tabela 21 – Análise de variância para as variedades, teores de impurezas e tipos de extração.

FV	GL	SQ	QM	F
Variedades(F1)	2	437,83	218,92	79,81 **
Teores de Impurezas(F2)	1	531,69	531,69	193,83 **
Tipos de extração(F3)	1	17,01	17,01	6,20 *
Interação F1xF2	2	15,62	7,81	2,85 ns
Interação F1xF3	2	28,31	14,15	5,16 *
Interação F2xF3	1	5,34	5,34	1,95 ns
Interação F1x2x3	2	4,96	2,48	0,90 ns
Resíduo	24	65,83	2.74304	
Total	35	1106,60		

\*\* Significativo em nível de 1% de probabilidade.

\* Significativo em nível de 5% de probabilidade.

ns não significativo.

Em que:

FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; QM = Quadrado médio;

SQ = Soma de quadrado e F = Estatística do teste F.

Tabela 22 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os processos de extrações estudados.

Variedades			Teores de impurezas (%)		Processos	
Embrapa	Piave vermelha	Mista	0,50	2,00	Lipossolúvel	Hidrossolúvel
86,89 a	84,34 b	80,52 c	87,74 a	80,09 b	78,74 b	89,09 a
DMSvariedades: 1,28			DMSimpurezas: 0,87		DMSprocessos: 0,87	
Interação entre variedades versus teores de impurezas						
Variedades			Teores de impurezas (%)			
			0,50		2,00	
Embrapa			89,78 aA		84,00 aB	
Piave vermelha			89,25 aA		79,43 bB	
Mista			84,20 bA		76,84 cB	
DMS para colunas: 1,81 e DMS para linhas: 1,50						
Interação entre variedades versus processos						
Variedades			Processos			
			Lipossolúvel		Hidrossolúvel	
Embrapa			83,55 aB		90,22 aA	
Piave vermelha			78,95 bB		89,72 aA	
Mista			73,72 cB		87,32 bA	
DMS para colunas: 1,81 e DMS para linhas: 1,50						
Interação entre teores de impurezas versus processos						
Teores de impurezas (%)			Processos			
			Lipossolúvel		Hidrossolúvel	
0,50			82,97		92,51	
2,00			74,51		85,66	
MG: 83,91 e CV%: 1,50						

#### 4.3 – Extração na planta industrial

##### 4.3.1 – Extração na indústria em função das variedades

Na Tabela 23, se encontram os valores dos rendimentos obtidos na extração lipossolúvel para as três variedades estudadas. Conclui-se que para a variedade Embrapa obteve-se os resultados mais significativos; enquanto que, para as variedades Piave vermelha e Mista competem entre si para valores de 0,50% do teor de impureza e, quando as sementes continham 2,00%, as variedades apresentaram valores diferentes.

Nos rendimentos entre os dois processos estudados em função das variedades, conforme apresentados na mesma Tabela 23, fica visível que os valores obtidos para a variedade Embrapa foram superiores em ambos os processos de extração, sendo mais representativo para o processo hidrossolúvel para os teores de impurezas de 0,50% e 2,00%, respectivamente.

A variedade mista utilizada neste estudo não indica as especificações preestabelecidas para produção de corantes pelo processo hidrossolúvel em escala industrial; também é necessário relatar que a variedade Piave vermelha apresenta algumas dificuldades, tais como: precipitação incompleta e fechamento das membranas de filtração, o que pode ser atribuído à quantidade de óleo nas sementes, que reagem com a solução extratora, formando reações de saponificação e afetando o sistema de filtração quando a solução é introduzida para as cavidades do filtro-prensa.

A presença de óleo na semente não só reduz a concentração de bixina no extrato sólido obtido como, também, dificulta o processo de purificação, visto que, além de favorecer a formação de emulsão quando se tem água presente, incorpora ainda, extrato emulsificado, compostos que possuem afinidade por solvência; sendo assim, efetuaram-se extrações sucessivas, no sentido de se obter uma solução rica em corante e com baixo percentual de óleo.

De acordo com SILVA (1999), as sementes de urucum têm, em média, teor de óleo de 3,14 % e, com o aumento da massa das sementes de urucum através da absorção

de água, a estrutura fisiológica acaba sendo rompida, facilitando a solubilidade do óleo pela solução alcalina.

Tabela 23 – Influência dos teores de impurezas para extração de pigmentos nas sementes de urucum na planta industrial.

Variedade	Teores de impurezas (%)				processo
	0,50	ε	2,00	ε	
Embrapa	86,54	3,21	82,46	1,64	Lipossolúvel
Piave vermelha	82,32	2,88	76,50	2,23	
Mista	81,87	2,09	73,03	1,97	
Embrapa	92,33	2,13	88,55	2,11	Hidrossolúvel
Piave vermelha	86,54	3,00	74,38	2,29	

#### 4.3.2 – Extração na indústria em função dos teores de impurezas

A fim de demonstrar a influência para diferentes teores de impureza na planta industrial para extração de pigmentos em proporção comercial e cujos resultados se expõem na Figura 37, observa-se que, na medida em que aumentam os teores das impurezas nas sementes de urucum, o rendimento decresce, mostrando claramente a necessidade de investimentos nas etapas pós-colheita, principalmente na padronização referente à quantidade de impurezas nas sementes.

Os resultados obtidos também possibilitam a elaboração de um plano de gerenciamento de medidas a serem tomadas para conseguir teores de impurezas que não comprometam o sistema de extração em escala industrial.

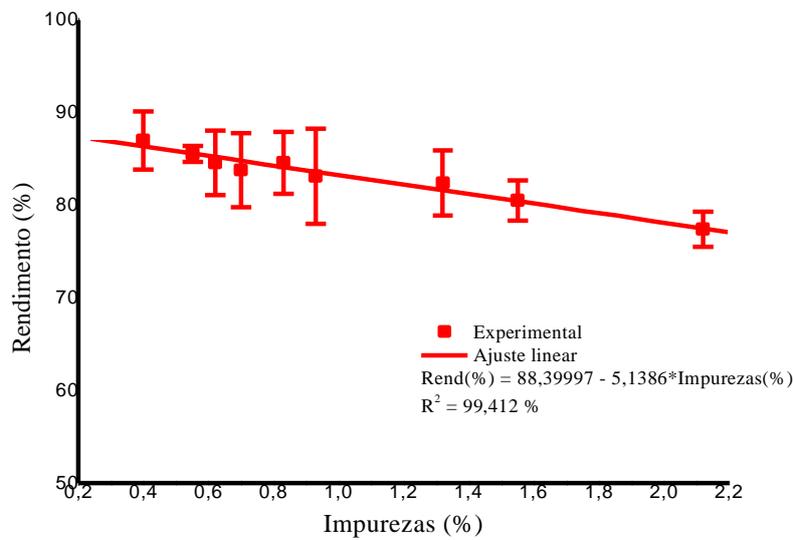


Figura 37 – Rendimento na planta industrial em função dos teores de impurezas.

Na Figura 38 são apresentados os valores obtidos para o rendimento, em função do grau de impurezas para sementes de urucum de diferentes regiões. Percebe-se claramente que, na extração hidrossolúvel com o aumento no grau de impurezas nas sementes de urucum, diminuem os percentuais de pigmentos obtidos mostrando, assim, na planta industrial, os efeitos negativos com aumento nos teores de impurezas.

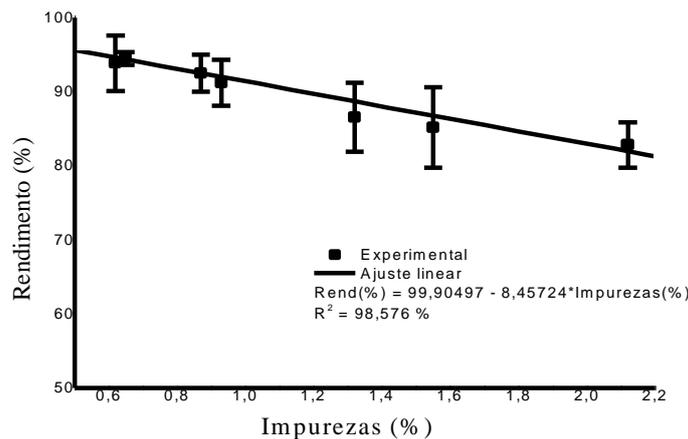


Figura 38 – Rendimento em função dos teores de impurezas extraído pelo processo hidrossolúvel na planta industrial.

## 4.3.3 – Extração na indústria em função do teor de água

Demonstram-se nas Figuras 39 e 40, os resultados dos rendimentos obtidos pelos processos lipossolúvel e hidrossolúvel, respectivamente, para extração na planta industrial em função do teor de água. Percebe-se que os teores de água das sementes de urucum em ambos os processos, não interferem significativamente nos rendimentos, contrariando os resultados obtidos na extração de bancada; isto pode ser atribuído à força de arraste exercida pelos reatores de extração.

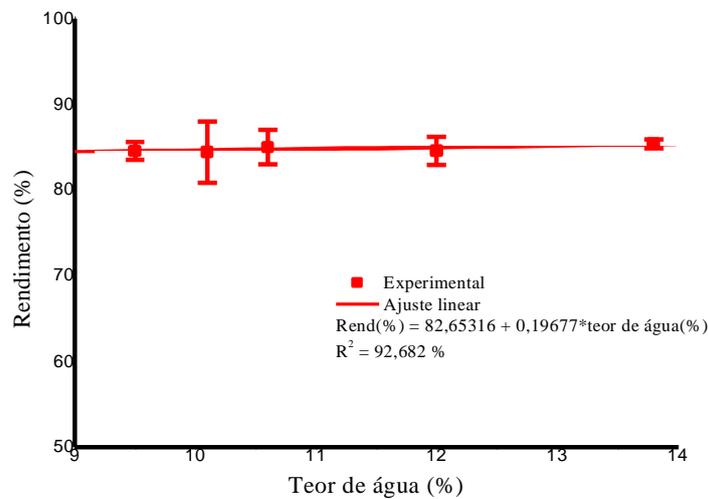


Figura 39 – Rendimento na indústria, em função do teor de água.

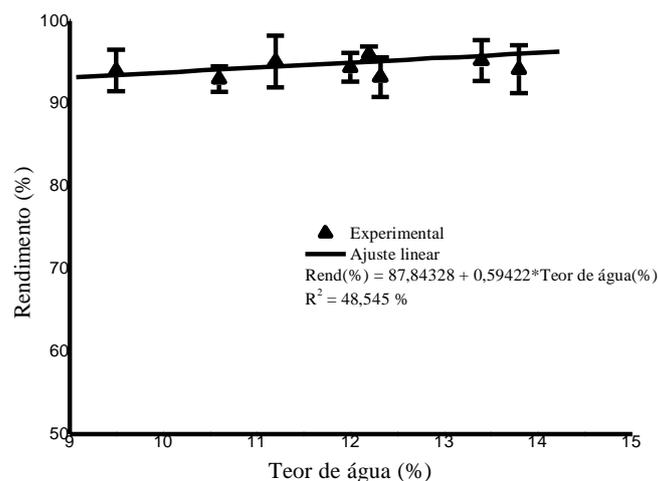


Figura 40 – Rendimento no processo hidrossolúvel, em função do teor de água na indústria.

#### 4.3.4 – Caracterização dos extratos obtidos pelo processo hidrossolúvel na indústria

Apresentam-se, na Figura 41 os resultados da concentração do pigmento na torta de urucum quando foi compactada dentro do filtro prensa em diversas amostras aleatórias e se nota que os valores obtidos apresentaram variações significativas, fato este que pode ser atribuído a não padronização das sementes e em virtude da sedimentação do corante, que aumenta o teor de sólidos (pigmentos) na parte inferior dos tanques. Como a sucção da bomba está localizada na parte inferior dos tanques, no início do processo de compactação de torta no filtro prensa, a concentração do pigmento é bem maior obtendo-se assim, torta mais compacta, caso este, que se dá o aumento no teor de pigmento. Sempre em que os extratos contidos nos tanques vão sendo consumidos, ocorrem flutuações nas concentrações dos pigmentos.

Esta variação no teor de pigmento na torta também acontece em função da quantidade de óleo extraído das sementes de urucum, uma vez que, quando esses óleos são solubilizados pela solução extratora, podem acarretar problemas de filtração, ou seja, quando injetado para as cavidades do filtro-prensa a solução contendo partículas desses óleos pode obstruir os poros das lonas de filtragem, dificultando a passagem de água; por conseguinte, o ciclo de filtragem é afetado, obtendo-se pigmentos com concentrações não desejados. O valor médio obtido no teor de pigmento foi de  $12 \pm 2\%$ .

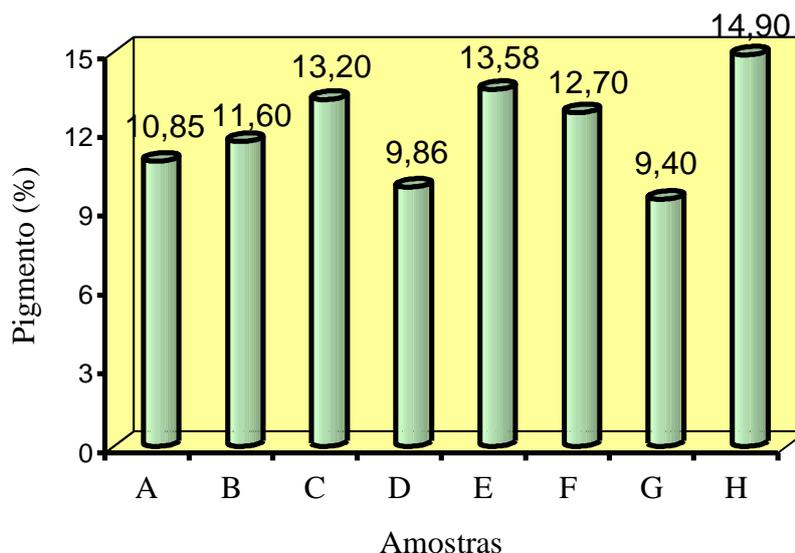


Figura 41 – Teor de pigmento na torta obtido após término do ciclo de filtração.

Na Figura 42 estão plotados os valores quantificados para os teores de água em diferentes amostras de pigmentos de urucum, obtidas de forma aleatórias, após finalização do ciclo de filtração. Percebe-se claramente variações significativas, o que pode ser atribuído aos valores não uniformes das concentrações.

Quando o teor de água presente no pigmento no processo hidrossolúvel se encontra acima de valor limite, são dois efeitos desfavoráveis neste processo; o primeiro está relacionado à dificuldade de remoção dos pigmentos das lonas de filtração e o segundo impacto provocado pela incompleta compactação; neste caso, está relacionado diretamente ao processo de secagem, ou seja, sempre que aumenta a quantidade de água no pigmento, quanto maior será o tempo de secagem. O valor médio obtido para o teor de umidade no pigmento foi de  $50 \pm 5\%$ .

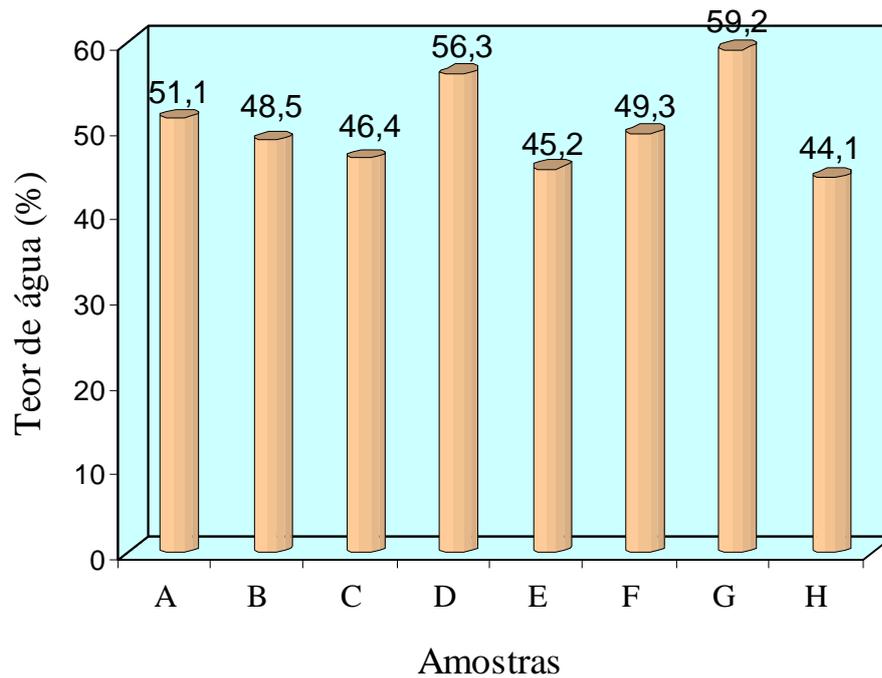


Figura 42 – Teor de água no pigmento obtido após finalização do ciclo de filtragem.

No filtrado obtido na saída do filtro-prensa, foi quantificado o teor de pigmento residual, conforme mostrado na Figura 43. O valor médio foi de 0,03 %, correspondendo a 0,77 % do pigmento médio contido nas sementes e utilizado no processo hidrossolúvel, isto comprova a eficiência de retenção do corante nas lonas de filtragem.

Este tipo de prejuízo durante o processo de filtração é desprezível, uma vez que esta fração do corante não é precipitada, mantendo-se solúvel na solução e quando é pressionada pela bomba sob as lonas de filtragem é arrastada pelo filtrado, com valor médio obtido para o filtrado de  $0,03 \pm 0,02\%$ .

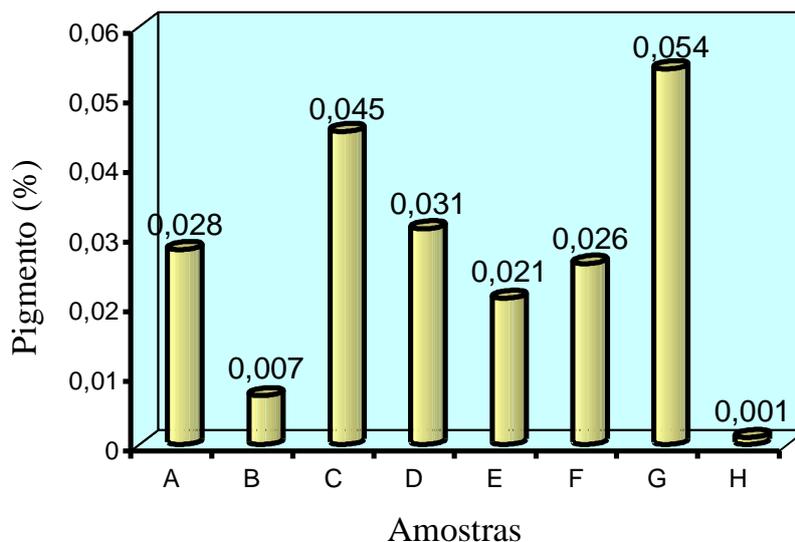


Figura 43 – Teor de pigmento no filtrado do filtro-prensa.

Segundo os resultados apresentados por PIMENTEL & STRINGUETA (1999), a precipitação ácida tem sido empregada para purificação dos extratos de urucum e como meio de concentração para a obtenção de corante na forma de pó, mas para garantir que o corante não sofra degradação nas etapas de extração faz-se necessário a mudança brusca no pH. Na Figura 44 apresenta o pH da solução contendo o corante e filtrado, respectivamente. Observa-se que os valores não apresentam variações significativas entre a solução contendo corante e o filtrado obtido no filtro-prensa, mostrando que o balanço de massa das soluções alcalina e ácida foi bastante eficiente, obtendo-se, então, valor médio do pH, para a solução de  $3,259 \pm 0,397$  e para o filtrado de  $3,275 \pm 0,367$ .

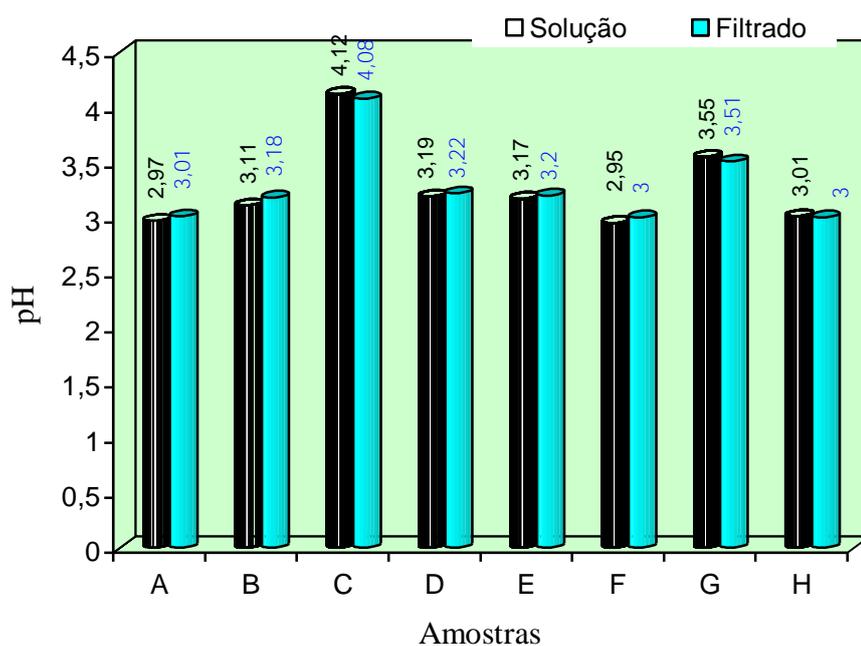


Figura 44 – pH das soluções contendo o pigmento hidrolisado e filtrado no filtro-prensa.

#### 4.3.5 – Cinética de secagem da torta de urucum

A simulação do gradiente de secagem partiu do princípio de que se conhecia a temperatura de degradação do pigmento; citado por FERREIRA et al. (1999), que relatam que as reações de degradação na cor e os teores de pigmentos foram moderadamente afetados pela temperatura, duplicando praticamente sua velocidade a cada 10°C de aumento.

Com base nos resultados experimentais obtidos, realizou-se o tratamento dos dados através do software computacional STATISTIC<sup>®</sup>. Das equações existentes na literatura foram estimados os parâmetros para as equações de Brooker, Page, Midilli & Kucuk, Fick e dos resíduos.

Apresentam-se, na tabela 24, os resultados obtidos para os parâmetros das equações analisadas, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e os erros médios ( $\epsilon_{\text{médio}}$ , %). Os modelos foram ajustados por meio de regressão não linear, aos dados experimentais obtidos para secagem do pigmento de urucum.

Nas Figuras 45 a 48, apresentam as curvas experimentais e preditas pelos modelos matemáticos de secagem do pigmento de urucum, nas temperaturas de 60 a 110°C, pelo período de 30 minutos. Observa-se que a secagem do pigmento de urucum ocorre no período de taxa decrescente, mostrando que a difusão é, provavelmente, o mecanismo físico que governa o movimento da umidade através da estrutura da amostra, ou seja, a velocidade da secagem é controlada pela velocidade de difusão do líquido por meio do sólido, não apresentando um período de taxa constante definido. Para GUEDES & FARIA (2000), a cinética pode ser mais bem representada estimando-se os parâmetros de uma equação não linear na qual a constante cinética é função da temperatura e da vazão do ar de secagem.

Os resultados indicam que as equações de Fick e dos resíduos representam satisfatoriamente o processo de secagem, considerando-se os coeficientes de determinação obtidos para secagem intermitente do pigmento de urucum, dentro das condições operacionais deste trabalho, e vêm reforçar resultados obtidos por diferentes autores, para diversos produtos da indústria alimentícia (BROOKER 1980; LIMA 1995; CAVALCANTI MATA 1997; SANTOS et al. 2001; GOUVEIA et al 2002). Na descrição do processo de secagem em camada fina da torta de urucum para todas as temperaturas avaliadas, essas equações apresentaram coeficientes de determinação superiores a 99%, podendo ser utilizadas na estimativa das curvas de secagem do pigmento de urucum.

Tabela 24 – Parâmetros das equações para cinética de secagem no pigmento de urucum, obtidos através dos dados experimentais.

Parâmetros	Temperatura, °C					Equação
	60	70	80	90	100	
k	0,021795	0,020196	0,019487	0,021098	0,020778	Brooker
c	0,91291	0,861196	0,827669	0,830439	0,797652	
R <sup>2</sup>	93,902	88,398	84,817	84,923	80,786	
ε <sub>médio</sub> (%)	-0,32875	-0,35546	-0,37618	-0,38743	-0,41138	
k	0,08485	0,13068	0,217642	0,163305	0,199111	Page
n	0,60883	0,4848	0,332925	0,441751	0,394264	
R <sup>2</sup>	97,778	96,351	96,151	95,246	94,091	
ε <sub>médio</sub> (%)	-0,32681	-0,35212	-0,35519	-0,38297	-0,40563	
a	1,011161	1,019128	1,023147	1,030446	1,032003	Midilli & Kucuk
b	0,01317	0,013328	0,012658	0,01291	0,013145	
n	0,998287	0,865108	0,773266	0,794075	0,753963	
k	0,060033	0,094541	0,124593	0,124892	0,150298	
R <sup>2</sup>	99,918	99,647	99,32	99,12	98,867	
ε <sub>médio</sub> (%)	-0,3283	-0,35268	-0,37205	-0,3832	-0,40495	
a <sub>1</sub>	5,400798	0,250023	0,241931	0,457653	0,603072	Fick
a <sub>2</sub>	-6,24356	0,521227	0,298225	0,06504	-0,17624	
a <sub>3</sub>	1,85846	0,24702	0,47996	0,508678	0,602324	
b <sub>1</sub>	0,046729	-0,00345	-0,00026	-0,00038	0,199518	
b <sub>2</sub>	0,035257	0,144337	-0,00026	-0,00046	-0,04395	
b <sub>3</sub>	0,009524	-0,00344	0,198424	0,197895	-0,02211	
R <sup>2</sup>	99,938	99,876	99,839	99,693	99,700	
ε <sub>médio</sub> (%)	-0,32841	-0,35273	-0,372	-0,383198	-0,40491	
a	0,331489	0,52123	0,479954	0,508672	0,505141	Resíduos
b	-0,01355	0,144341	0,198427	0,197898	-0,00096	

c	0,684366	0,497043	0,540162	0,522698	0,527094
d	0,080261	-0,00345	-0,00026	-0,00039	0,229681
R <sup>2</sup>	99,929	99,876	99,839	99,693	99,664
ε <sub>médio</sub> (%)	-0,32837	-0,35273	-0,372	-0,38319	-0,44207

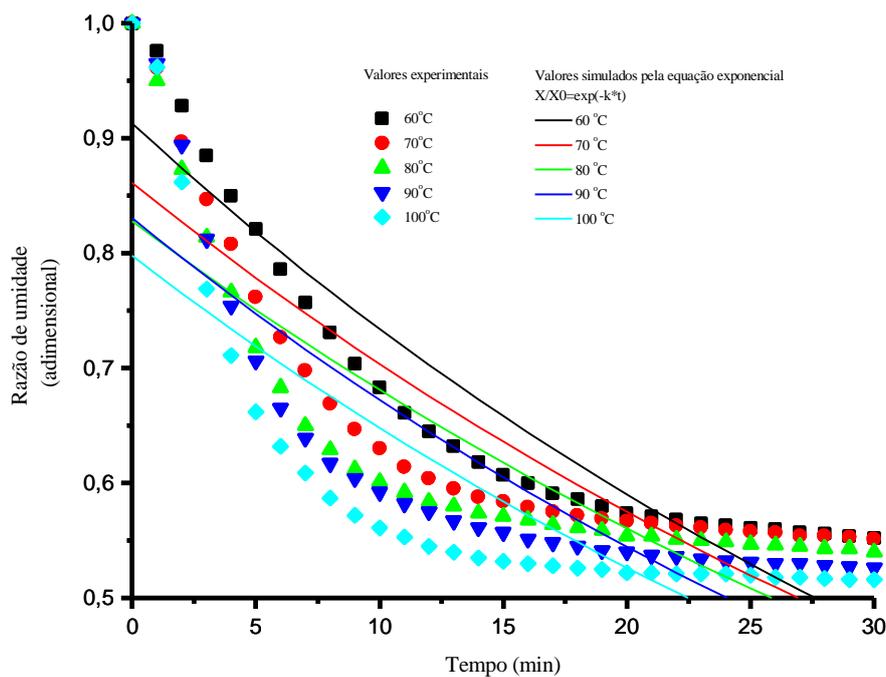


Figura 45 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Brooker, para as temperaturas de 60 a 100°C.

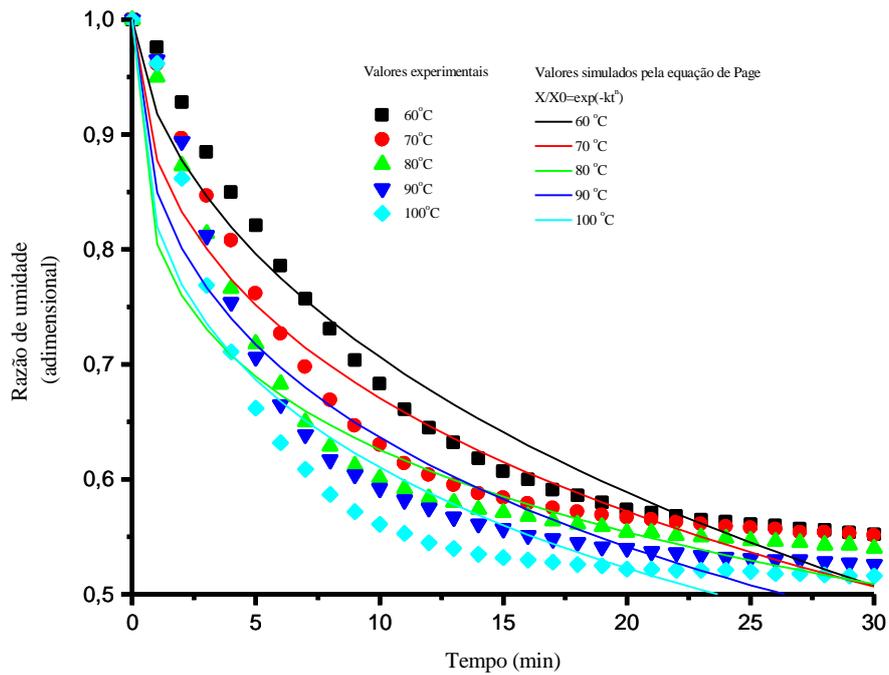


Figura 46 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Page, para as temperaturas de 60 a 100°C.

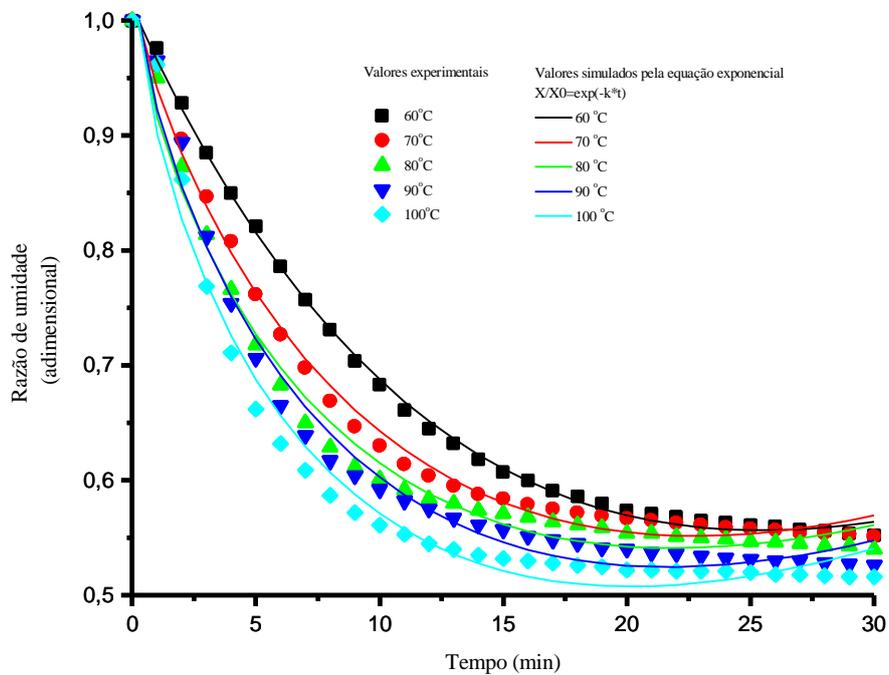


Figura 47 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Midilly & Kucuk, para as temperaturas de 60 a 100°C.

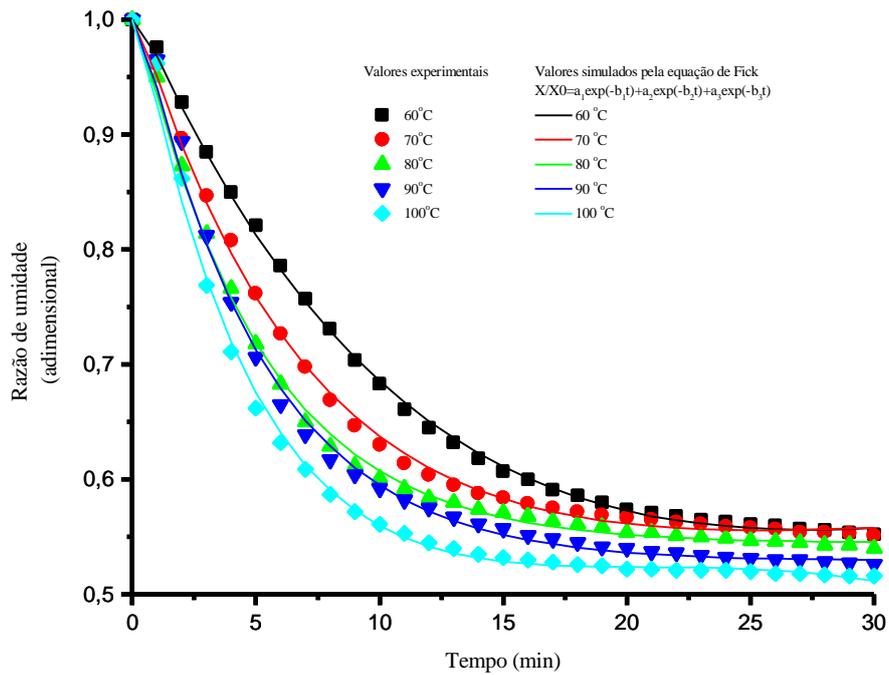


Figura 48 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Fick, para as temperaturas de 60 a 100°C.

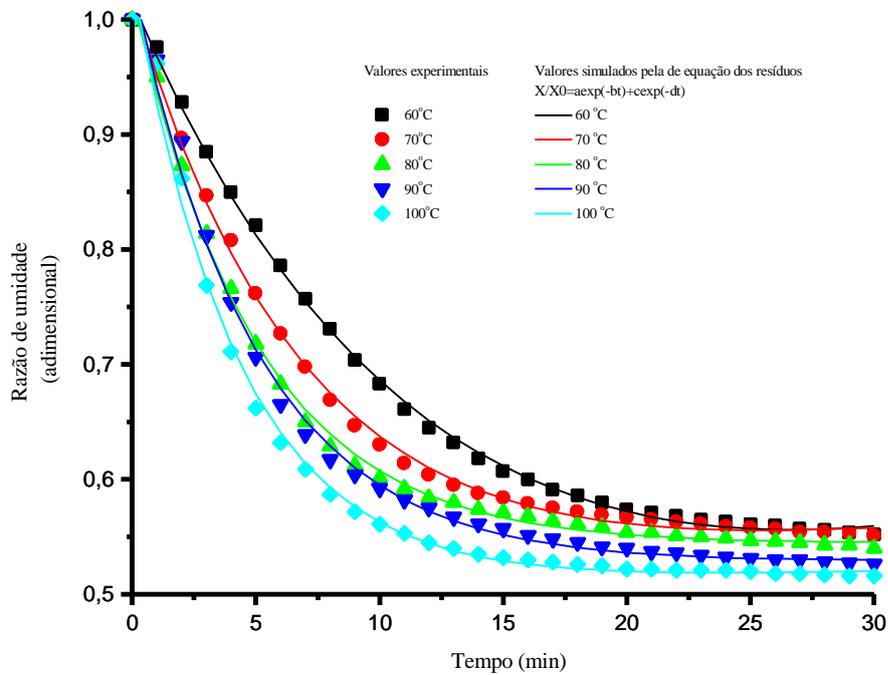


Figura 49 – Dados experimentais e simulados de secagem no pigmento de urucum e calculados pela equação de Page, para as temperaturas de 60 a 100°C.

Na quantificação do teor de pigmento logo após sua secagem, conforme resultados apresentados na Figura 50, as massas secas dos corantes para todas as temperaturas não apresentaram variações significativas em relação à concentração inicial do corante; desta forma, o corante pode ser secado em temperaturas menores que 100°C.

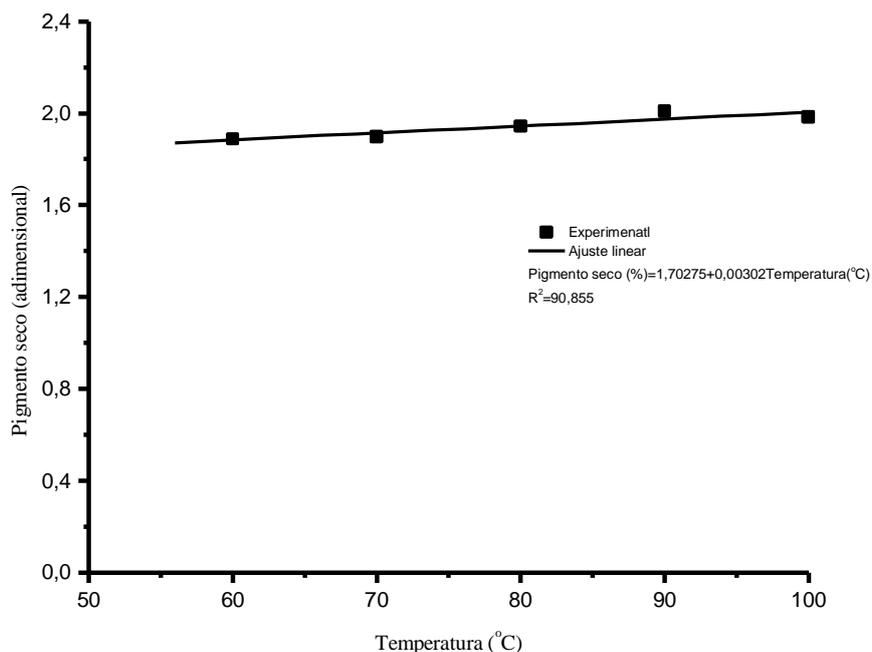


Figura 50 – Pigmento seco, para as temperaturas de 60 a 100°C.

Para demonstrar a importância da secagem da torta de urucum, uma amostra com teor de umidade de 50% logo depois de retirada do filtro-prensa foi colocada em exposição natural pelo tempo de 72 horas. Observa-se, na Figura 51, que após 24 horas de exposição já se constata a formação de fungos, representados pelas manchas brancas e com o aumento do tempo de exposição, sua deterioração por fungos é intensificada mas, quando o corante seco foi exposto, sua estabilidade foi mantida por períodos prolongados, conforme pode ser visto na Figura 52.

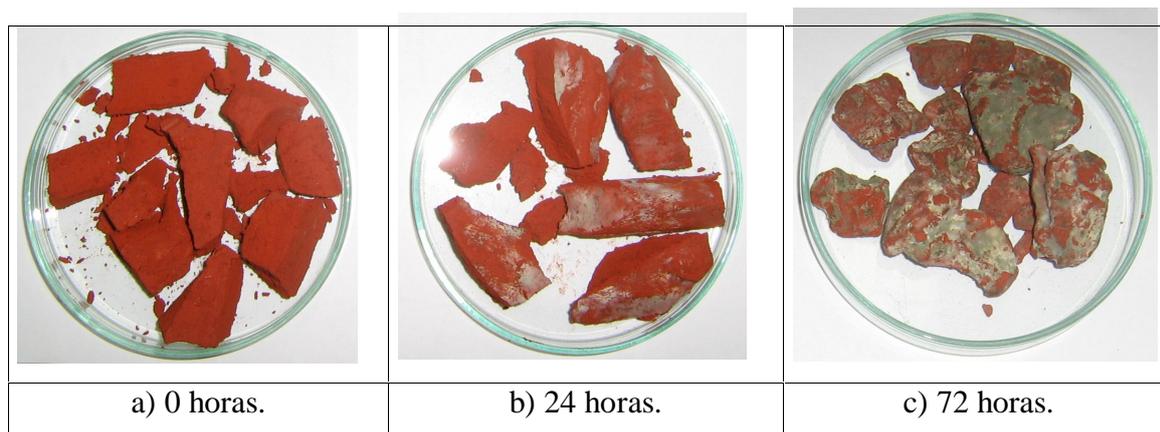


Figura 51 – Deterioração na torta de urucum.

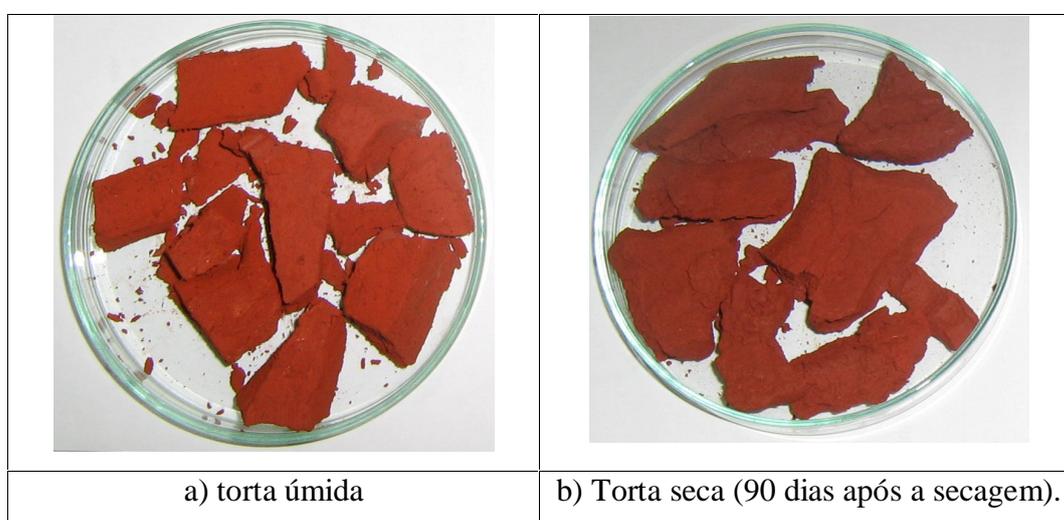


Figura 52 – Aspecto na torta seca de urucum.

#### 4.3.6 – Atividade de água do pigmento granulado

A higroscopicidade é a tendência que os materiais apresentam de absorver umidade do ar atmosférico. Esta variável determinará o valor mínimo de umidade que o corante seco pode atingir em determinado conjunto de condições, sendo seu valor fundamental no processo de secagem. O corante possui valor máximo de umidade relativa do ar no qual pode ser exposto; acima deste valor, absorverá a umidade do ar; quando úmida a torta, apresenta vários inconvenientes, destacando-se: a necessidade de sistema refrigerado para armazenamento; vulnerabilidade ao desenvolvimento de fungos e bactérias e dificuldade para a elaboração de concentrados com taxas de umidades comerciais.

Encontram-se, nas Figuras 53 a 56, os valores dos modelos das isothermas de equilíbrio higroscópico para a torta de urucum granulada. Dentre os modelos aplicados pode-se observar que os melhores ajustes dos dados experimentais são as equações de HENDERSON modificadas por CAVALCANTI MATA E OSWIN. Os respectivos coeficientes de determinação foram de 91 e 88,30%.

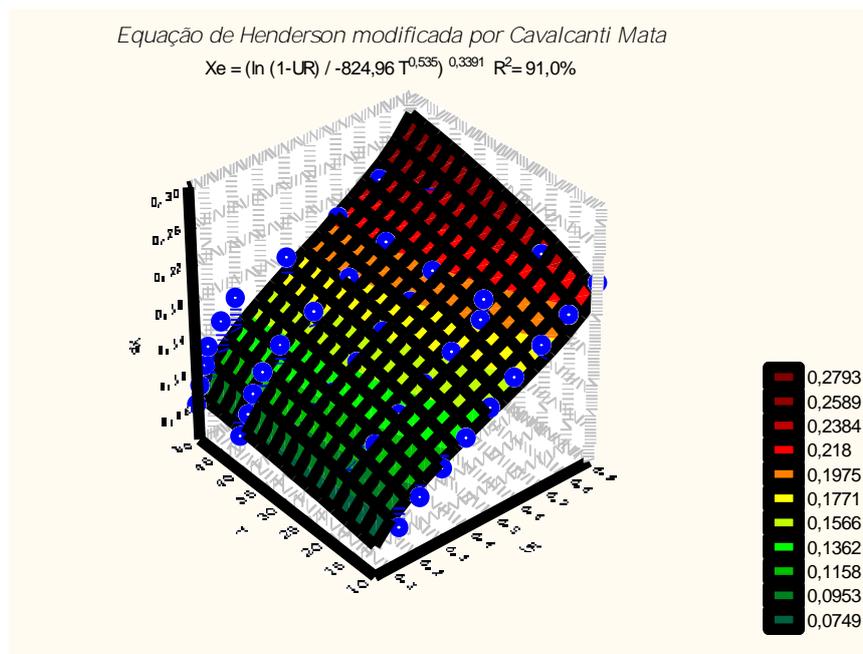


Figura 53 – Dados experimentais das isothermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação Henderson modificada por Cavalcanti e Mata.

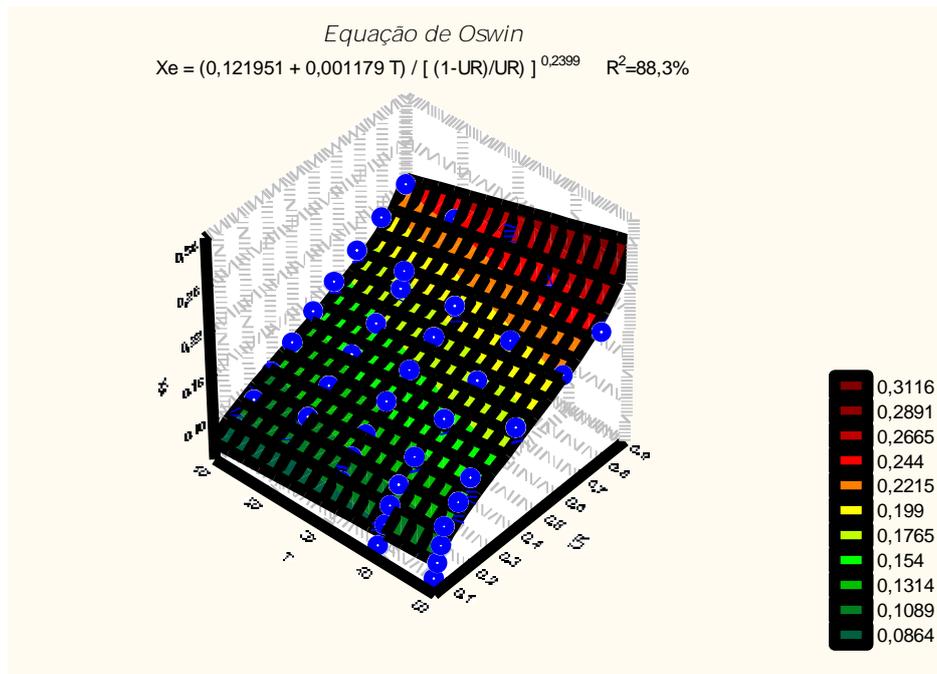


Figura 54 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação de Oswin.

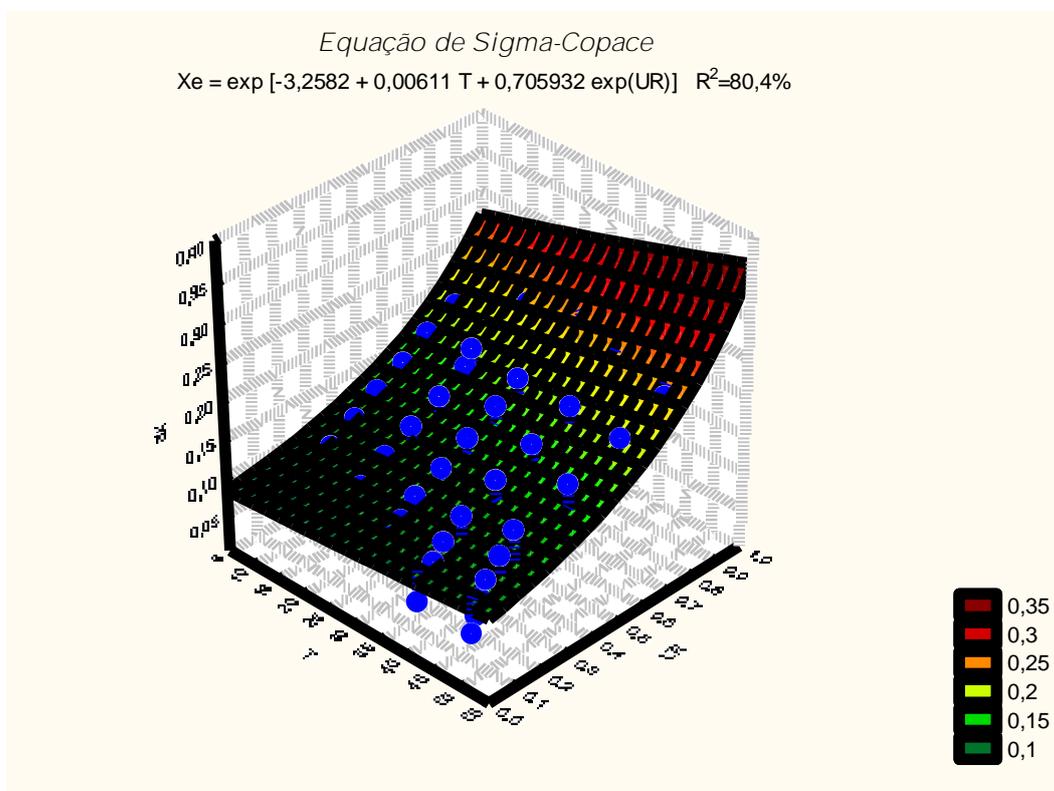


Figura 55 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação Sigma-Copone.

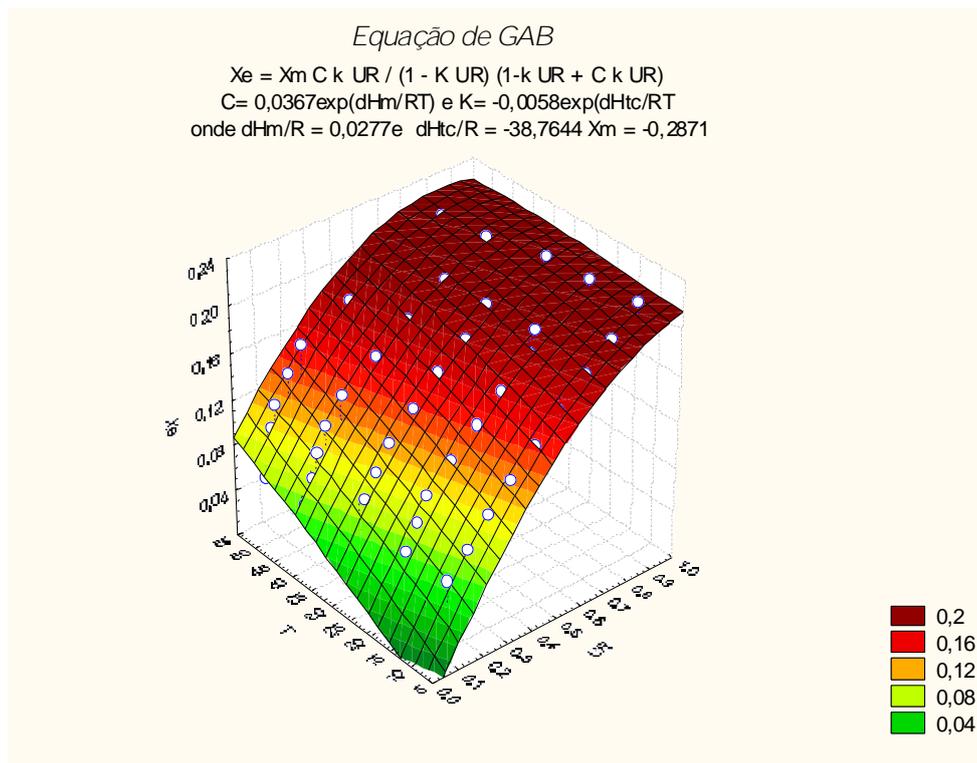


Figura 56 – Dados experimentais das isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum e ajustada pela equação de GAB.

Nas Figuras 57 a 60 se acham as distribuições dos resíduos das equações propostas para calcular as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta de urucum granulada obtido, baseadas nas diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados. Observa-se que os resíduos dos modelos propostos por Henderson modificados por Cavalcanti Mata e Oswin, apresentam uma distribuição tendenciosa dos resíduos em torno do zero, analogamente para Sigma-Copace. Para o modelo proposto por GAB, as distribuições dos resíduos são aleatórias, podendo-se afirmar que esta equação representa, de forma satisfatória, os dados experimentais e, conseqüentemente, expressa melhor o fenômeno físico de higroscopicidade do pigmento de urucum granulado.

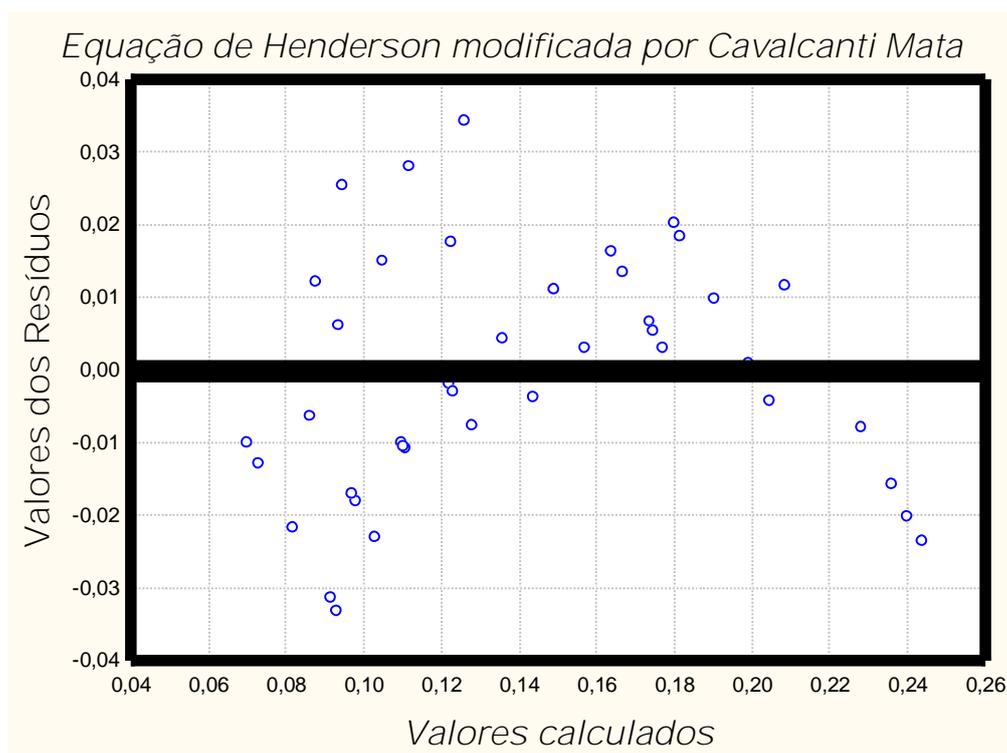


Figura 57 – Distribuição dos resíduos para a equação de Henderson modificada por Cavalcanti Mata, utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.

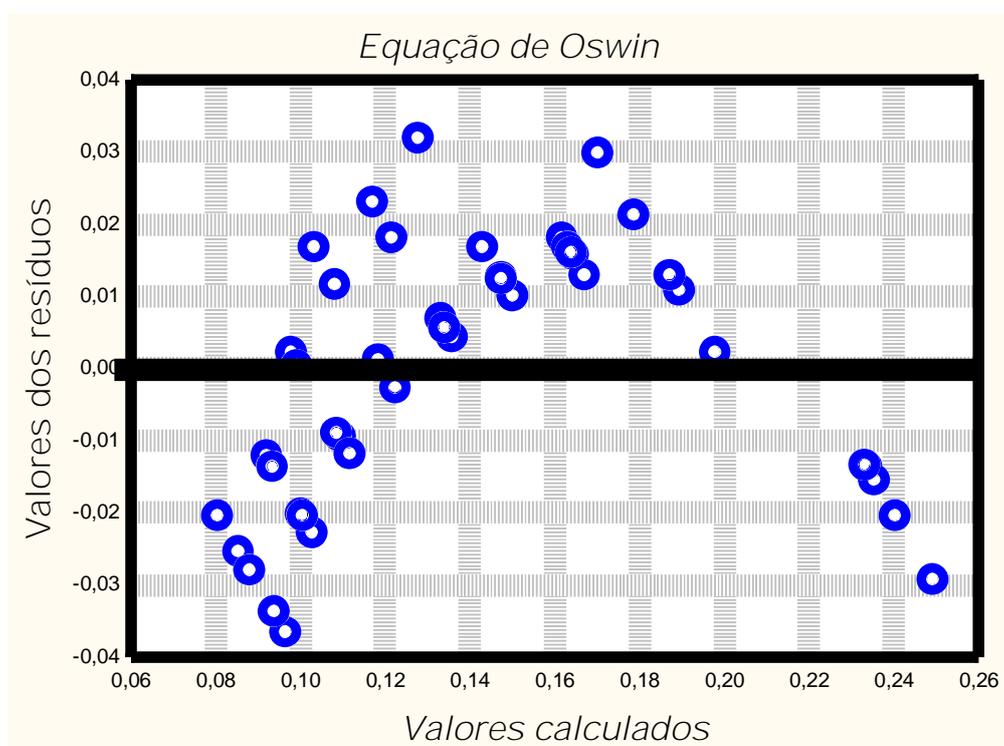


Figura 58 – Distribuição dos resíduos para a equação de Oswin utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.

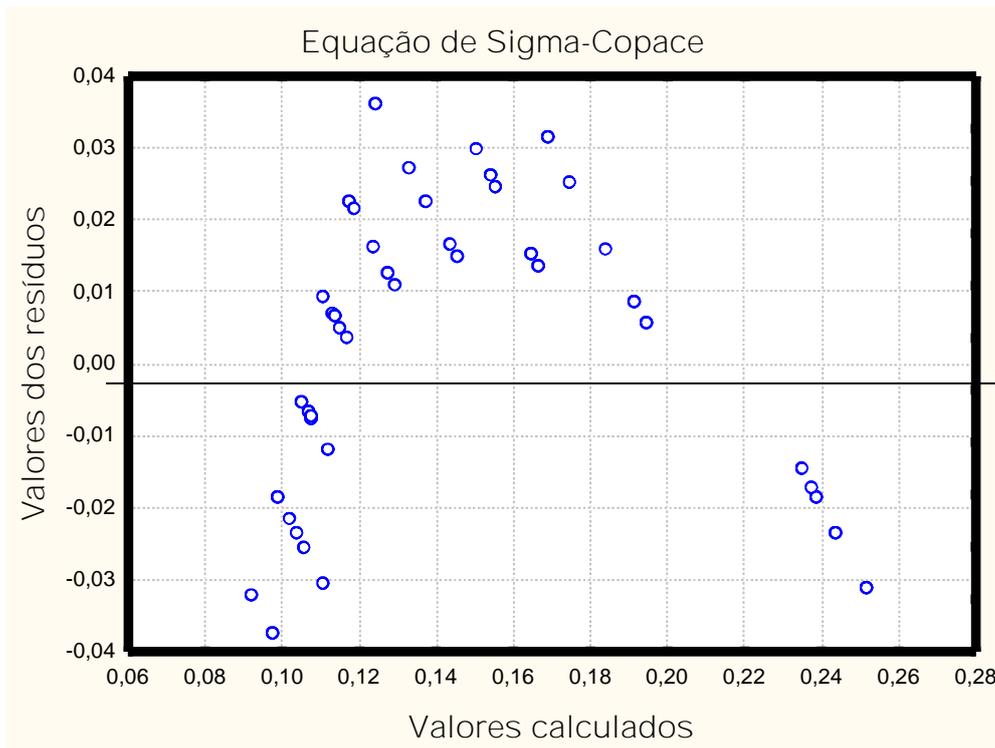


Figura 59 – Distribuição dos resíduos para a equação de Sogma-Copone utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.

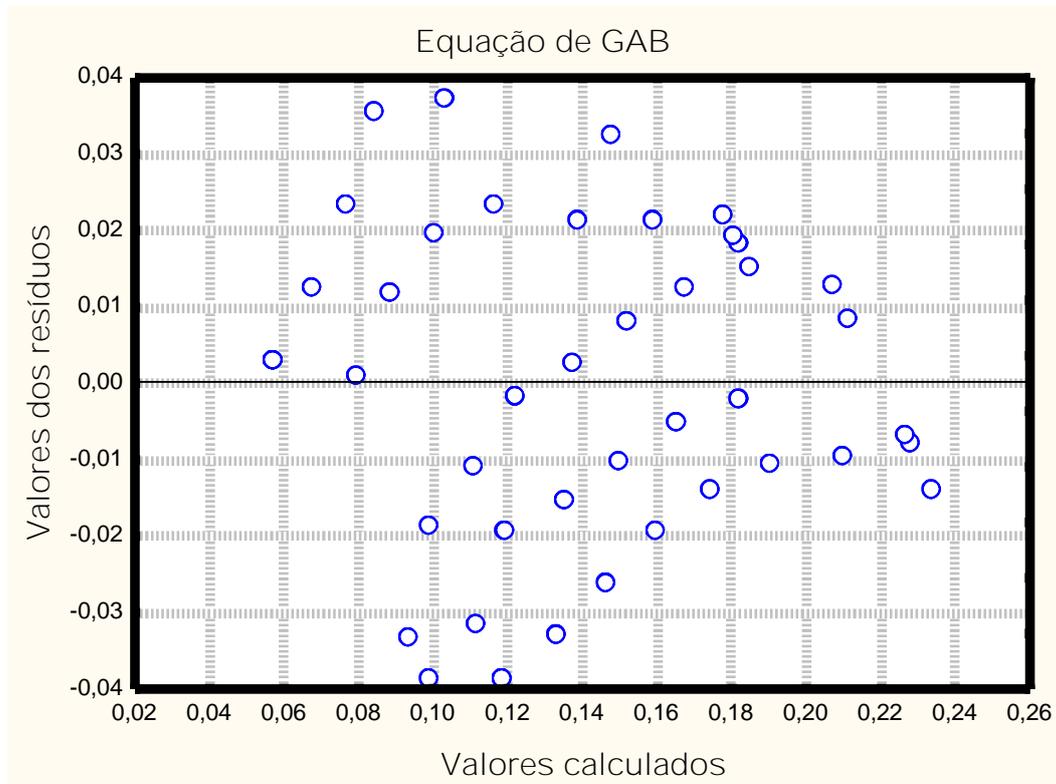


Figura 60 – Distribuição dos resíduos para a equação de GAB utilizada para descrever as isotermas de equilíbrio higroscópico da torta granulada de urucum.

#### 4.4 – Caracterização dos extratos

Na Tabela 25 se apresentam os valores médios obtidos para o extrato lipossolúvel e formulado com pigmento seco, ou seja, obtido pela incorporação de óleo vegetal mais pigmento seco, ambos com concentração de pigmento de 4,5%. Observa-se que, o teor de umidade, em ambos os processos, o teor de umidade não apresentou variações. Mesmo com as sementes utilizadas para extração, valores obtidos foram superiores aos recomendados na literatura, CORREIA et al. (1991), citados por OLIVEIRA et al. (1996), justificado devido a massa de óleo ser proporcionalmente maior que a massa de pigmento extraído das sementes.

Ainda na Tabela 25 se encontram, respectivamente, a densidade e a viscosidade do extrato lipossolúvel de urucum com 4,5% de pigmento, comparado com o solvente empregado para extração do corante, constatando-se aumento na viscosidade e na densidade; em relação aos valores dessas propriedades para o óleo este aumento é devido à incorporação de pigmento ao óleo de soja que provoca aumento na viscosidade e na densidade, conforme descrito por QUEIROZ, et. al. (2000).

Outro aspecto a ressaltar é a presença da água no pigmento. Enquanto maior a quantidade do teor de água, seja nas sementes ou no pigmento obtido por processos hidrossolúvel, seguido de secagem. Neste caso, conclui-se que as propriedades não sofreram influência alguma pela presença da água.

Quanto ao grau de pureza, diz-se que, mesmo as sementes de urucum com graus de impurezas diferentes, obteve-se resultados satisfatórios, verificando-se os valores para a pureza dos pigmentos acima de 99%, indicando assim, que o sistema de filtração foi bastante eficiente.

Tabela 25 – Valores experimentais médios das propriedades.

Propriedade	Processos		
	Lipossolúvel	Formulado	Óleo vegetal
Teor de água, %	2,215	2,503	0,583
Desvio padrão	0,059	0,226	0,167
densidade, g/mL	0,958	0,953	0,918
Desvio padrão	0,001	0,008	0,002
Viscosidade, Cps	1191,667	1281,167	550,833
Desvio padrão	58,452	48,721	60,672
Grau de pureza, %	99,050	99,215	
Desvio padrão	0,577	0,501	

#### 4.5 – Comparativo quantitativo dos resultados

##### 4.5.1 – Relação entre massas das sementes in natura e massas obtidas dos resíduos após os processos de extrações

O principal objetivo em estudo é a remoção dos pigmentos presentes na superfície das sementes de urucum, através de lixivação mecânica por óleo comestível ou pela solubilização de solução alcalina, a fim de se obter corantes comerciais, e otimizar o número de ciclos necessários para a remoção deste pigmento, razão pela qual se estabeleceram os mesmo critérios para os dois processos.

A Figura 61 representa a diferença entre os resíduos obtidos depois dos processos de extração dos pigmentos. No processo de extração lipossolúvel, a remoção do pigmento é obtida pela ação mecânica do equipamento, em conjunto com o atrito provocado pelas próprias sementes, enquanto, no processo hidrossolúvel, além dessas influências citadas, há outro aspecto importante, que é a solubilidade provocada pela solução alcalina. Observa-se, também, que as sementes residuais do processo

lipossolúvel apresentam cavidades contendo pigmento, facilmente percebidas pelo corte transversal de uma semente de urucum (BITTENCOURT, et al. 2005). No processo hidrossolúvel todas as partes das sementes, incluindo-se as cavidades, foram solubilizadas pela solução alcalina.

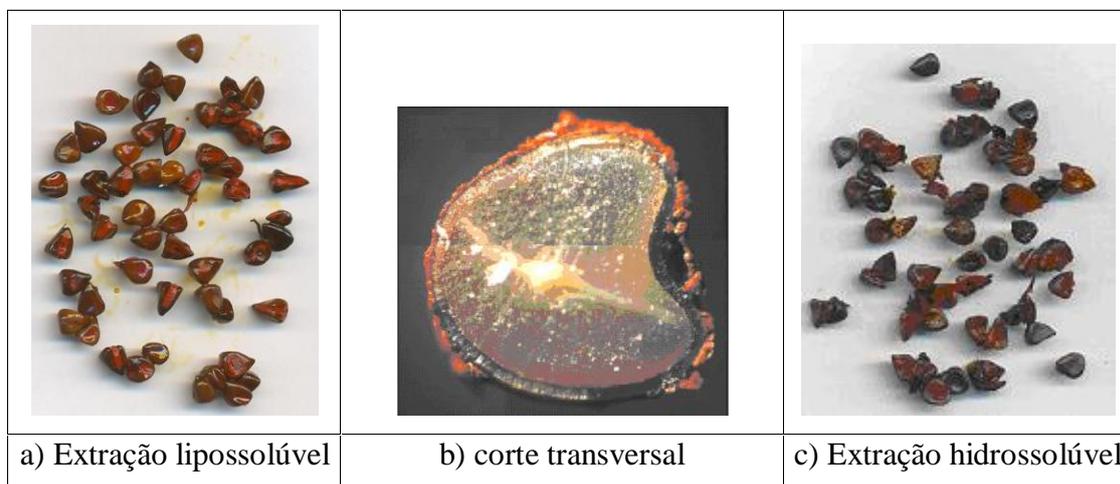


Figura 61 – Sementes obtidas após os processos de extração.

O comportamento da extração foi acompanhado pela perda de massa das sementes, antes e depois da extração do corante, nos processos lipossolúvel e hidrossolúvel, conforme apresentado na Figura 62. Observa-se que, após o processo lipossolúvel, as sementes perdem massa. O processo é facilitado por esta massa se encontrar presente na superfície, e a extração ocorrer pela lixivação mecânica entre as sementes, com óleo de soja; mesmo permanecendo resíduo de óleo nas sementes, a massa residual é menor.

No processo hidrossolúvel as sementes absorvem água, provocando aumento da massa média, o que pode ser atribuído à quantidade de carboidratos presentes nas sementes, fazendo com que o meio aquoso migre para o interior, sempre que aumenta seu tempo de permanência; esses resultados diferem dos obtidos por AMARAL, et al. (1995), que estudaram a absorção de água em sementes de urucum por diferentes períodos, e obtiveram resultados os quais mostram que nas sementes intactas não ocorreu absorção de água.

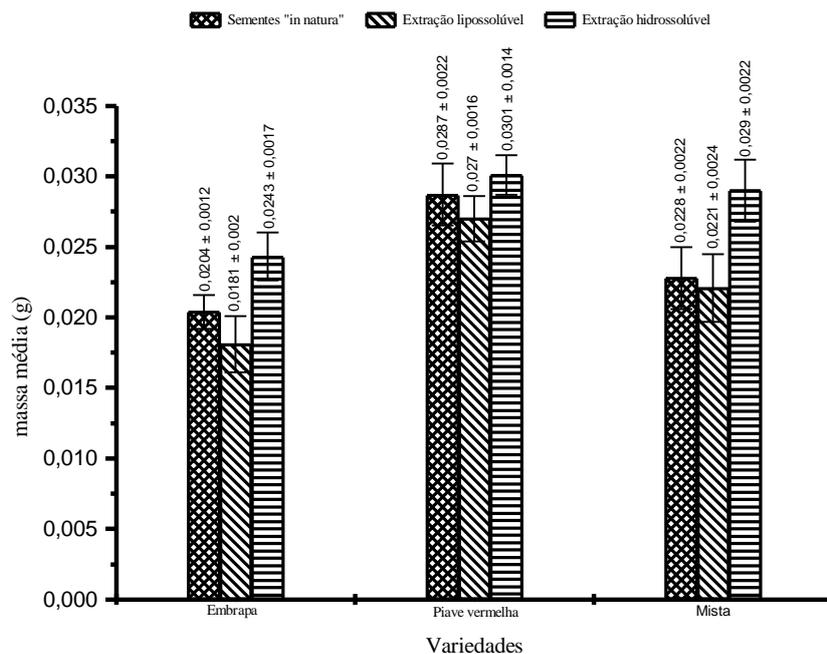


Figura 62 – Massa média das sementes “in natura” e massa média dos resíduos obtidos após os processos de extração.

#### 4.5.2 – Rendimento em relação do teor de água na indústria

A Figura 63 mostra as curvas dos rendimentos em função do teor de água. Observa-se que os valores não diferem entre os processos, ou seja, na indústria os valores dos diferentes teores de água obtidos não interferem nos rendimentos; portanto, novamente fica provado com clareza que o processo hidrossolúvel é mais eficiente quando comparado com o processo lipossolúvel.

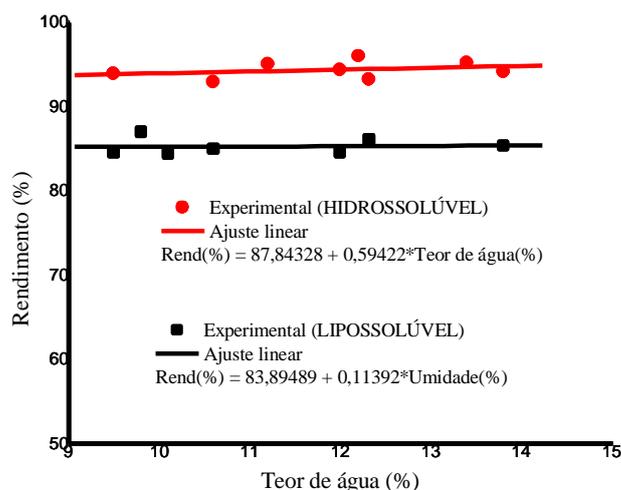


Figura 63 – Rendimento obtido na indústria em relação ao teor de água.

#### 4.5.3 – Comparação dos resultados obtidos na bancada versus planta industrial

Verificou-se, por meio da análise de variância e conforme indicados nas Tabelas 26 e 27, que existem diferenças significativas em nível de 5% de probabilidade para os fatores variedades, impurezas, processos, para as interações entre variedades *versus* impurezas e variedades *versus* processos; para a interação entre impurezas *versus* processos, que existiu diferença significativa em nível de 1% de probabilidade; para a interação entre variedades *versus* impurezas *versus* processos não existiu diferença significativa.

Tabela 26 – Análise de variância dos valores médios da interação entre as variedades, teores de impurezas e tipos de extração (bancada e indústria) no processo lipossolúvel.

FV	GL	SQ	QM	F
Variedades(F1)	2	246,08	123,19	77,64 **
Teores de impurezas(F2)	1	527,16	527,16	332,25 **
Tipos de processo(F3)	1	963,27	963,27	607,12 **
Interação F1xF2	2	24,94	12,47	7.8606**
Interação F1xF3	2	73,03	36,51	23,01 **
Interação F2xF3	1	5,81	5,81	3,66 ns
Interação F1x2x3	2	13,12	6,56	4,13 *
Resíduo	24	38,08	1,59	
Total	35	1891,79		

\*\* Significativo em nível de 1% de probabilidade.

\* Significativo em nível de 5% de probabilidade.

ns não significativo.

Em que:

FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; QM = Quadrado médio;

SQ = Soma de quadrado e F = Estatística do teste F.

Tabela 27 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os tipos de extração estudados (bancada e indústria) no processo lipossolúvel.

Variedades			Teores de impurezas (%)		Tipo de extração	
Embrapa	Piave vermelha	Mista	0,50	2,00	Bancada	Indústria
86,89 a	84,34 b	80,52 c	87,74 a	80,09 b	78,74 b	89,09 a
DMS variedades: 1,28			DMS impurezas: 0,87		DMS tipos de extração: 0,87	
Interação entre variedades versus teores de impurezas						
Variedades		Teores de impurezas (%)				
		0,50		2,00		
Embrapa		89,78 aA		84,00 aB		
Piave vermelha		89,25 aA		79,43 bB		
Mista		84,20 bA		76,84 cB		
DMS para colunas: 1,81 e DMS para linhas: 1,50						
Interação entre variedades versus tipo de extração						
Variedades		Tipos de extração				
		Bancada		Indústria		
Embrapa		83,56 aB		90,22 aA		
Piave vermelha		78,95 bB		89,72 aA		
Mista		73,72 cB		87,32 bA		
DMS para colunas: 1,81 e DMS para linhas: 1,50						
Interação entre teores de impurezas versus tipos de extração						
Teores de impurezas (%)		Tipos de processo				
		Bancada		Indústria		
0,50		82,97		92,51		
2,00		74,51		85,66		
MG: 83,91 e CV%: 1,50						

Nas Tabelas 28 e 29 estão os valores calculados para os rendimentos obtidos para os processos de extração na bancada e na planta industrial e com teores de impurezas de 0,50 e 2,00%, respectivamente. Observa-se, que os teores de impurezas das sementes de urucum influencia diretamente nos processos de obtenção de pigmento nos processos estudados.

Entre os processos estudados para extração de pigmentos, os melhores resultados foram para o processo hidrossolúvel.

Tabela 28 – Valores experimentais dos rendimentos para o processo lipossolúvel.

Variedade	Teores de impurezas (%)				processo
	0,50	ε	2,00	ε	
Embrapa	87,36	0,75	79,75	0,76	Bancada
Piave vermelha	83,41	0,50	74,49	0,65	
Mista	78,13	0,44	69,31	0,95	
Embrapa	86,54	3,21	82,46	1,64	Indústria
Piave vermelha	82,32	2,88	76,50	2,23	
Mista	81,87	2,09	73,03	1,97	

Tabela 29 – Valores experimentais dos rendimentos para o processo hidrossolúvel.

Variedade	Teores de impurezas (%)				processo
	0,50	ε	2,00	ε	
Embrapa	92,19	1,68	88,24	1,76	Bancada
Piave vermelha	95,08	1,70	84,37	1,50	
Mista	90,26	1,70	84,38	1,85	
Embrapa	92,33	2,13	88,55	2,11	Indústria
Piave vermelha	86,54	3,00	74,38	2,29	

Verificaram-se, na análise de variância, conforme apresentado nas Tabelas 30 e 31 diferenças significativas em nível de 1% de probabilidade para os fatores variedades, teores de impurezas, tipos de extração (bancada e indústria), para as interações variedades *versus* teores de impurezas e variedades *versus* tipos de extração; enquanto para as interações entre teores de impurezas *versus* tipos de extração e variedades *versus*

teores de impurezas *versus* tipos de extração não houve efeito significativo pelo teste de Tukey.

Na indústria, a variedade mista, não foi estudada através do processo hidrossolúvel, razão por que não se realizou análise de variância dos valores médios da interação entre os processos, para esta variedade.

Tabela 30 – Análise de variância para as variedades, teores de impurezas e processo hidrossolúvel na bancada e indústria.

FV	GL	SQ	QM	F
Variedades(F1)	1	164,59	164,59	50,59 **
Teores de impurezas(F2)	1	651,21	351,21	107,95 **
Tipos de extração(F3)	1	122,72	122,72	37,72 **
Interação F1xF2	1	85,99	85,99	26,43 **
Interação F1xF3	2	135,04	135,04	41,51 **
Interação F2xF3	1	0,60	0,60	0,18 ns
Interação F1x2x3	1	0,97	0,97	0,30 ns
Resíduo	16	52,05	3,25	
Total	23	913,19		

\*\* Significativo em nível de 1% de probabilidade.

\* Significativo em nível de 5% de probabilidade.

ns não significativo.

Em que:

FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; QM = Quadrado médio;

SQ = Soma de quadrado e F = Estatística do teste F.

Tabela 31 – Comparação entre as médias e médias de interação das variedades, teores de impurezas e para os tipos de extração estudados (bancada e indústria) no processo hidrossolúvel.

Variedades		Teores de impurezas (%)		Tipo de extração	
Embrapa	Piave vermelha	0,50	2,00	Bancada	Indústria
90,33 a	85,09 b	91,53 a	83,88 b	89,97 a	85,45 b
DMSvariedades: 1,56		DMSimp: 1,56		DMS tipos de ext: 1,56	
Interação entre variedades versus impurezas					
Variedades		Teores de impurezas (%)			
		0,50		2,00	
Embrapa		92,26 aA		88,40 aB	
Piave vermelha		90,81 aA		79,37 bB	
DMS para colunas: 2,21 e DMS para linhas: 2,21					
Interação entre variedades versus tipo de extração					
Variedades		Tipos de extração			
		Bancada		Indústria	
Embrapa		90,22 aA		90,44 aA	
Piave vermelha		89,72 aA		80,46 bB	
DMS para colunas: 2,21 e DMS para linhas: 2,21					
Interação entre teores de impurezas versus tipos de extração					
Teores de impurezas (%)		Impurezas			
		Bancada		Indústria	
0,50		93,64		89,43	
2,00		86,30		81,46	
MG: 87,71 e CV%: 2,07					

#### 4.6 – Estabilidade dos pigmentos obtidos nos processos estudados

Objetivou-se, nos experimentos realizados, avaliar as variações na concentração de bixina nos extratos sólido e solúvel, decorrentes das diferentes condições a que são submetidas as sementes de urucum durante o processo de extração, tendo em vista que não só a bixina, mas também muitos dos compostos presentes no arilo da semente, apresentam reduzida estabilidade química, frente a diversos fatores, como: luz, calor, mudanças de pH e oxigênio. Esta avaliação é de fundamental importância visto que as condições de processamento da semente, além de afetar o rendimento de extração, podem acarretar maior grau de dificuldade nos processos subsequentes de isolamento e purificação da bixina pelas incorporações ao extrato solúvel de um grande número de componentes indesejáveis presentes, naturalmente, nas sementes, ou aqueles provenientes de degradação; entretanto, as condições que propiciam a hidrólise da bixina, também podem hidrolisar outros ésteres presentes nas sementes, o que se pode caracterizar como um problema adicional futuro na tentativa de obtenção de cristais com elevada pureza.

No arilo das sementes do urucum encontra-se a quase totalidade de seus pigmentos, dos quais a bixina representa até 80%. Remover estes pigmentos aderidos às sementes apresenta um certo grau de dificuldade, visto que esta se encontra envolvida por outros compostos, dentre eles um óleo denominado de olerina; esses óleos acarretam problemas de separação, particularmente quando o processo de remoção é conduzido utilizando-se uma solução de álcalis como veículo de extração; outro grande inconveniente a ser destacado se deve à configuração das sementes, que apresentam pequenas cavidades, o que dificulta uma remoção eficaz dos corantes retidos naquelas depressões.

##### 4.6.1 – Degradação térmica do pigmento

Os pigmentos obtidos pelos processos lipossolúvel e hidrossolúvel, decorrentes das diferentes condições a que foram submetidas as sementes durante os processos de extração, não só o pigmento, mas muitos dos compostos presentes no arilo das sementes apresentam reduzida estabilidade térmica e química, frente à exposição de diversos fatores, como: luz, calor, mudanças de pH e oxigênio. Esta avaliação é de fundamental

importância visto que as condições de processamento das sementes, além de poder afetarem o rendimento de extração, podem acarretar maior grau de dificuldade nos processos subsequentes de isolamento e purificação da bixina pela incorporação, ao extrato solúvel, de um grande número de componentes indesejáveis, presentes naturalmente na semente ou aqueles provenientes de degradação.

Os corantes naturais são menos estáveis que os artificiais, tornando-se necessário estabelecer condições que assegurem maior estabilidade nas diferentes etapas após sua extração, com o intuito de assegurar que a cor elaborada seja mantida durante sua vida útil, sendo este um dos principais fatores para determinar a aceitabilidade de um produto alimentício; referidas informações são imprescindíveis para o conhecimento da estabilidade do pigmento.

Na Figura 64 se encontram os valores calculados da degradação térmica no pigmento extraído pelo processo lipossolúvel das sementes de urucum, submetida a três diferentes temperaturas de exposição. Observa-se que no extrato lipossolúvel, quando exposto a temperatura de 90°C, não ocorreu degradação térmica no pigmento, enquanto que, a temperatura de exposição foi de 110°C ocorreram, ao longo do tempo, pequenas variações. Mas quando a exposição foi sob temperatura de 120 °C, as perdas no teor de pigmento foram significativas.

Analisando-se as diferentes temperaturas de exposição, pode-se observar que, quando o pigmento obtido pelo processo lipossolúvel foi exposto sob temperatura de 110 °C, verificou-se que no tempo de 10 minutos ocorreu aumento para o pigmento, fato justificado devido à evaporação de água através do aquecimento, provocando diminuição na massa e, conseqüentemente, a concentração do pigmento é mais representativa.

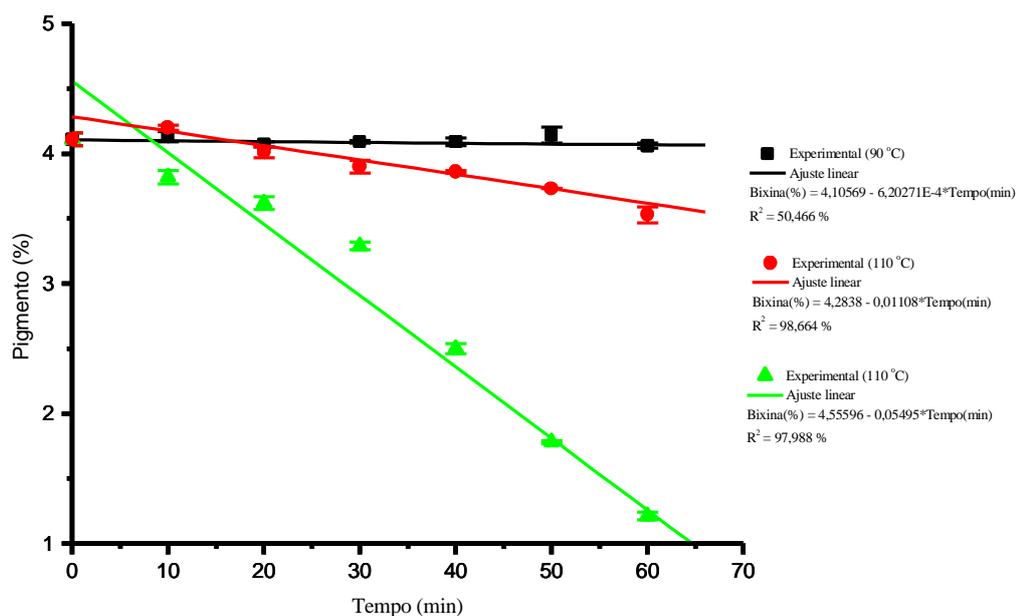


Figura 64 – Degradação térmica do pigmento extrato obtido pelo processo lipossolúvel.

Na Figura 65 se encontram as curvas da degradação térmica provocada no pigmento granulado para exposição a temperaturas de 90, 110 e 120°C. Para todas as temperaturas de exposição ocorrem variações no teor de pigmento, sendo mais acentuada para a temperatura de 120°C, demonstrando que o pigmento obtido na forma granulada é mais sensível aos efeitos degradativos quando exposto a temperaturas elevadas.

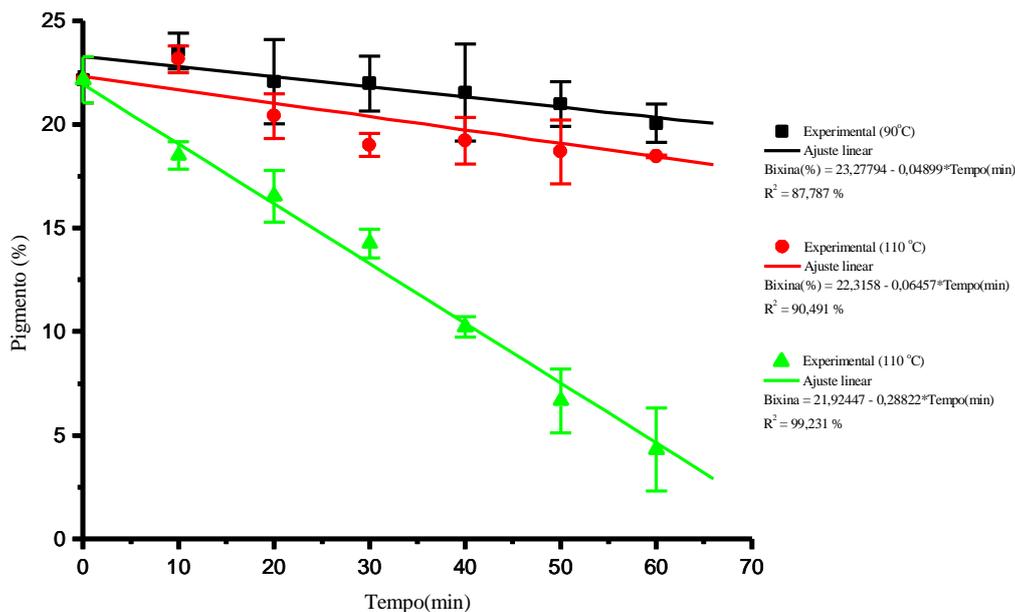


Figura 65 – Degradação térmica do pigmento de urucum granulada.

Na Figura 66 apresenta as cápsulas com pigmentos logo depois de retiradas do equipamento, onde uma amostra de cada processo estudado foram submetida a exposição para temperatura de 120°C pelo período de 60 minutos. Observa-se claramente que, nas amostras dos pigmentos após 20 minutos de exposição surgem manchas escuras nas cápsulas, indicando que o início das reações de degradação já foi pronunciado; no final do período de exposição a coloração dos pigmentos está quase totalmente modificada.

De acordo com FERREIRA et al. (1999), quando os pigmentos de urucum são expostos nas temperaturas de 90 e 100°C as reações de degradação são menos dependentes do tempo; entretanto, difere de quando é exposto nas temperaturas de 120 e 140°C.

De acordo com os resultados obtidos, torna-se mais evidente que a temperatura ótima de extração do pigmento é um fator importante a ser determinado, visto que na maioria das aplicações comerciais os pigmentos de urucum são aplicados em temperaturas elevadas.

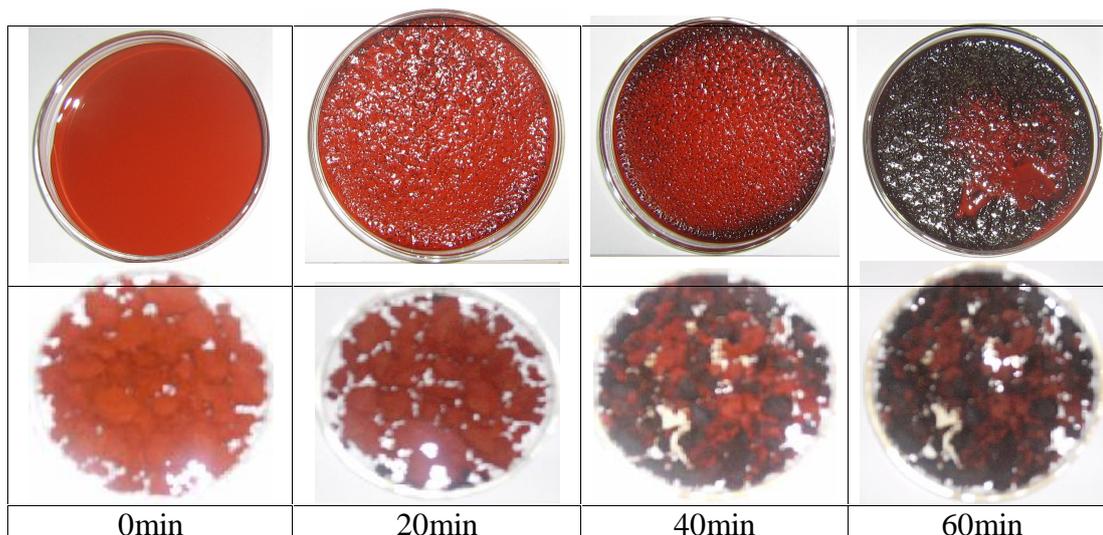


Figura 66 – Pigmento lipossolúvel e hidrossolúvel submetido, respectivamente, a exposição de temperatura de 120°C.

Ao se analisar os cromatogramas apresentados na Figura 67, obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência para uma amostra de pigmento obtido pelo processo lipossolúvel e submetido a exposição nas temperaturas de 90, 110 e 120°C durante um período de 60 minutos. Observa-se que a banda cromatográfica relativa a concentração de bixina reduz significativamente em função da temperatura e do tempo de exposição, o que difere dos resultados indicados por MARMION (1991), que relata estabilidade elevada da bixina em temperaturas de 100 a 125°C.

Para MAYER (1943), citado por PRENTICE-HER NANDEZ (1994), os carotenóides podem sofrer mudanças com a temperatura. De acordo com McKEOWN & MARK (1962), quando a bixina é submetida a temperaturas elevadas ocorrem reações de isomerização e degradação dos carotenóides. Os resultados descritos por esses autores ficam evidentes na medida em que aumenta a temperatura de 90°C, para exposição acima de 110°C, as bandas cromatográficas que indicam a presença de bixina sofreram reduções na sua área em função do período de exposição.

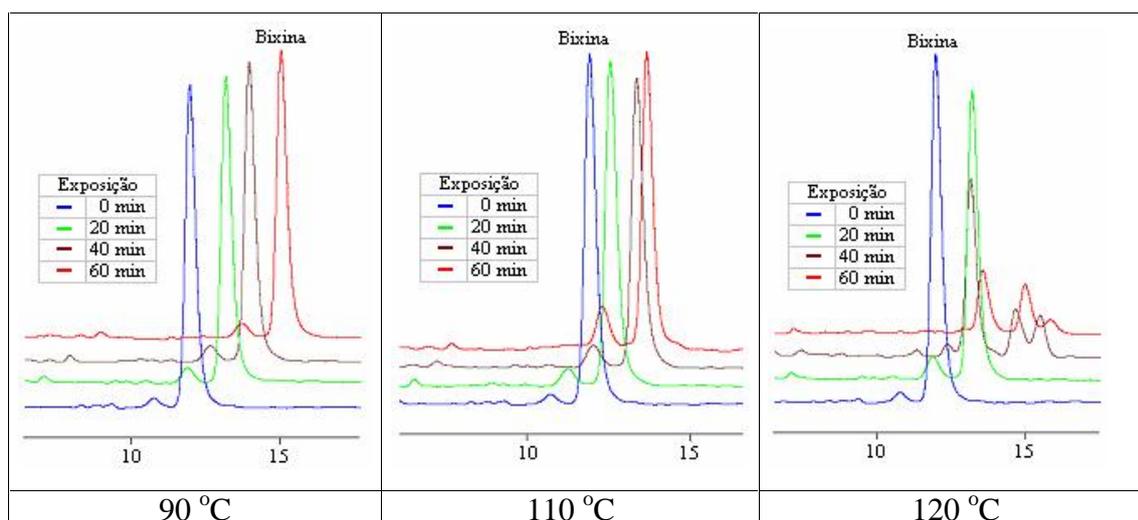


Figura 67 – Cromatogramas de pigmento lipossolúvel, submetido a exposição de temperatura de 90, 110 e 120°C durante período de 60 minutos.

#### 4.6.2 – Degradação química dos pigmentos

Na Figura 68 se encontram os resultados obtidos para diferentes concentrações de hidróxido de sódio. Pode-se afirmar que, com o aumento na concentração da solução alcalina e em função do tempo de exposição, a concentração de bixina sofre degradação; possivelmente esta transformação se deve a transformação do carotenóide relativo a bixina em um sal de norbixina, conforme relatado por INGRAN & FRANCIS (1969).

De acordo com os resultados publicados por PRENTICE-HERNANDES et al. (1992), o pH da solução extratora exerce influência decisiva na quantidade dos extratos de urucum obtidos e valores de pH superiores a 10,75 diminuem drasticamente o teor de pigmento presentes nos extratos.

As soluções alcalinas são empregadas para a extração do pigmento. Contudo, um tempo maior de contato das sementes durante o processo de extração pode favorecer a degradação parcial de muitos compostos, seja pelas severas condições de pH, tempo de processo, calor ou até mesmo pela natureza agressiva do reagente utilizado.

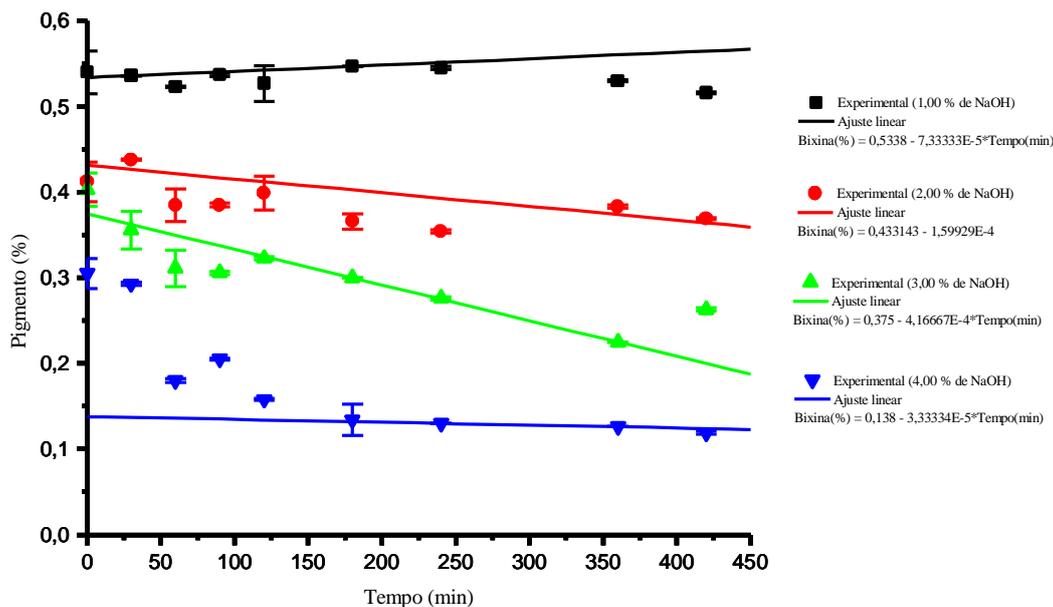


Figura 68 – Degradação química do pigmento obtido pelo processo hidrossolúvel.

Para verificar a influência do pH na extração hidrossolúvel depois de extraído o pigmento, a solução foi reduzida para pH de 3, 8 e 10, respectivamente, conforme apresentados na Figura 69. Vê-se que os resultados para o pigmento em meio ácido, permanecem inalterados ao longo do período de exposição e com o aumento do pH se observa que as quantidades de pigmento nas soluções sofrem reduções em função do aumento do pH e do tempo de exposição.

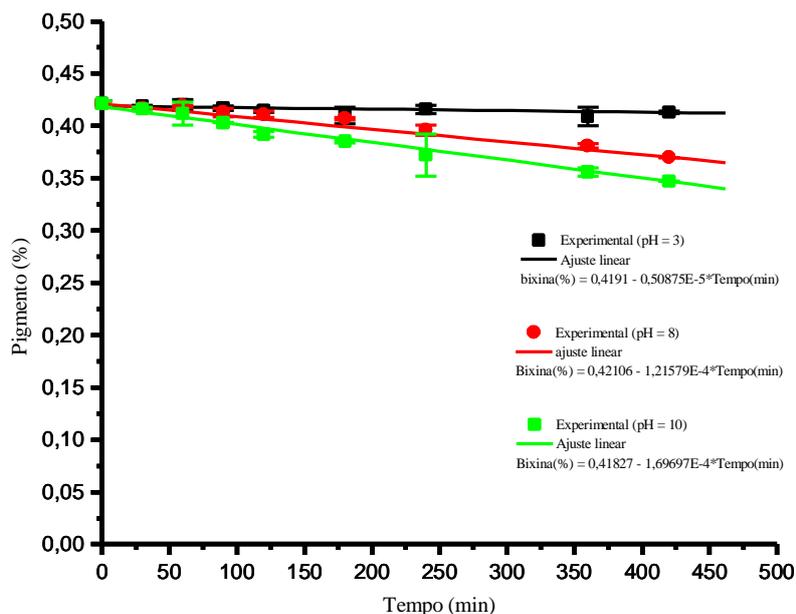


Figura 69 – Pigmentos em diferentes valores de pH.

Para confirmar a transformação da bixina em norbixina, foram diluídas quatro amostras dos pigmentos obtidos em uma solução de hidróxido de potássio comercial na concentração de 5% e expostas por um período de 24 horas, conforme resultados mostrados na Figura 70. Os cromatogramas confirmam claramente que as áreas no qual indica a presença da bixina, não surgiram nos seus respectivos tempos de retenção. De acordo com INGRAN & FRANCIS (1969), nas extrações realizadas em pH acima de 11 a bixina é transformada em um sal de norbixina, mas para ocorrer esta transformação é necessário que seja exposta até que toda a molécula referente a bixina, seja transformada, ou seja, é necessário que o tempo de exposição e concentração de álcalis seja bem balanceado, para que se tenha tempo suficiente para inverter a molécula correspondente a cis-bixina (ou alfa-bixina) em cis-norbixina (ou alfa-norbixina).

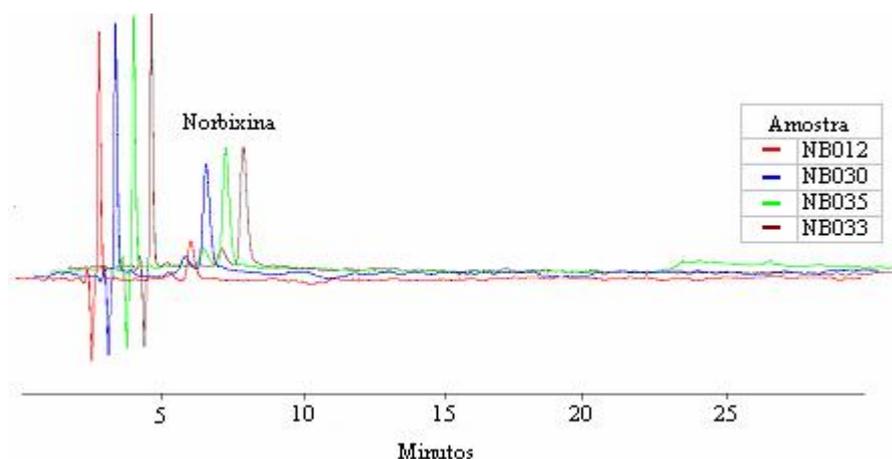


Figura 70 – Cromatogramas (CLAE) em quatro amostras de norbixina obtidas pela adição de pigmento com uma solução de hidróxido de potássio pelo tempo de 24 horas.

#### 4.7 – Vida útil dos pigmentos

A competitividade mercadológica impõe cada vez mais a oferta de produtos que possibilitem melhor qualidade de vida, isto é, que atendam aos padrões exigidos pelos consumidores.

O aumento na demanda do mercado consumidor por produtos minimamente processados, livres de aditivos, vida de prateleira estável e com características de produto natural, impulsiona o desenvolvimento de tecnologias para obtenção dos corantes de urucum que garantam tais requisitos.

Indicam-se, na Figura 71, os resultados dos pigmentos obtidos no processo lipossolúvel e armazenados nas temperaturas de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $14 \pm 4^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ; não ocorreram variações significativas no teor de pigmento durante o período de armazenamento, levando a se concluir que os pigmentos lipossolúveis têm elevada estabilidade quando armazenados nas condições de temperaturas estudadas.

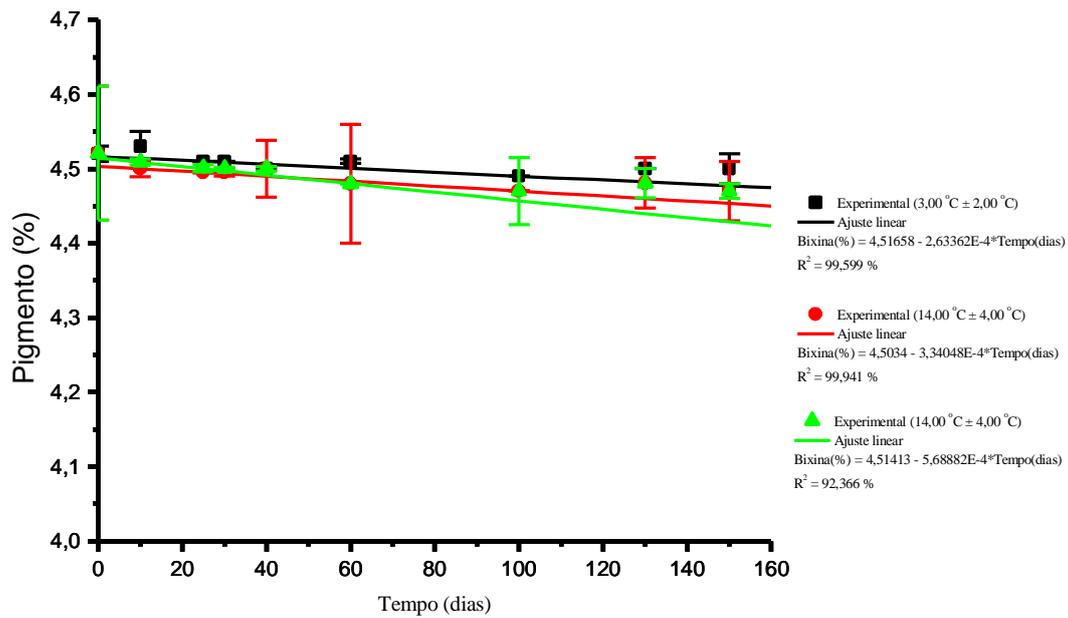


Figura 71 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo lipossolúvel.

Observam-se, na Figura 72, os resultados obtidos no teor de pigmento, onde se fez uma diluição da torta seca de urucum mais óleo vegetal comercial e armazenado nas temperaturas de  $3 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $14 \pm 4^\circ\text{C}$  e  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  por um período de 120 dias. Constatou-se que durante o período de armazenamento os teores dos pigmentos formulados não variaram em função do tempo.

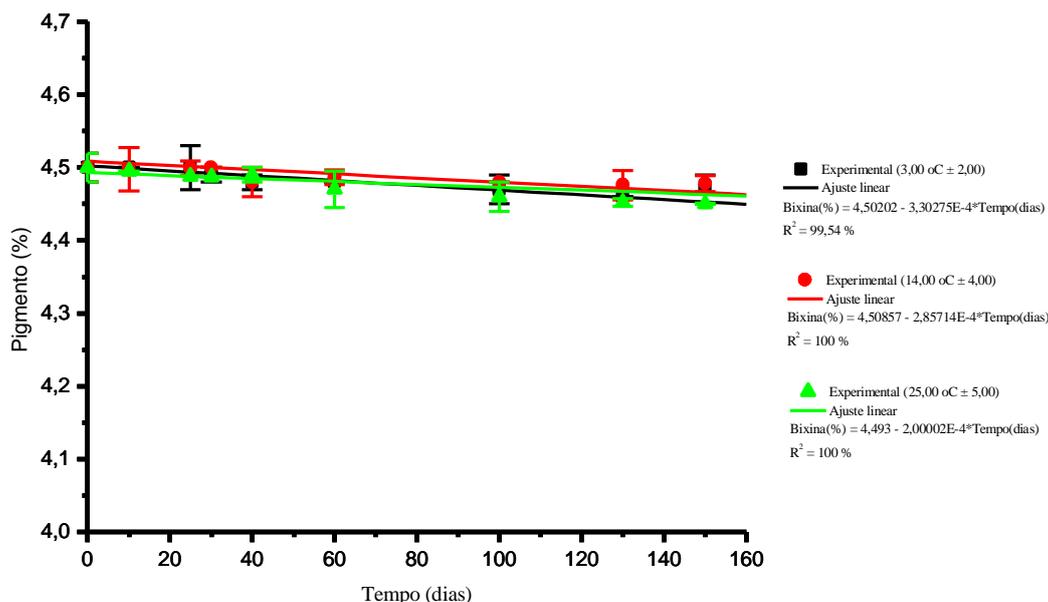


Figura 72 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo hidrossolúvel.

Os experimentos de cromatografia líquida de alta eficiência tiveram como finalidade avaliar se ocorreram variações nas concentrações de bixina nos pigmentos obtidos na extração lipossolúvel e concentrados formulados com pigmento granulado, obtido no processo hidrossolúvel, visto que não só a bixina, mas também muitos dos compostos presentes nas sementes de urucum apresentam reduzida estabilidade química, frente a diversos fatores, como luz, calor, mudanças de pH e oxigênio, citados por diversos autores (BARBOSA & MERCADANTE 2006; KUNTZ 1998; PRENTICE-HERNANDES et al. 1992; NAJAR et al. 1988). Esta avaliação é de fundamental importância, uma vez que, as condições de processamento em escala industrial das sementes, além de afetar o rendimento de extração, podem acarretar maior grau de dificuldade nos diversos processos de elaboração subsequentes, pela incorporação de componentes indesejáveis, presentes naturalmente na semente, ou aqueles provenientes da degradação.

Uma forma de verificar se ocorreram mudanças nas estruturas moleculares dos compostos presentes nos pigmentos extraídos das sementes de urucum, é através de cromatografia líquida de alta eficiência. Nas Figuras 73 a 76 se apresentam os cromatogramas de produtos comerciais solubilizados em óleos comestíveis vegetais

submetidos ao armazenamento nas temperaturas  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 4^{\circ}\text{C}$  durante 150 dias. Observa-se, para as duas condições estudadas que, não ocorreram variações significativas nos percentuais dos corantes. As moléculas referentes aos carotenóides permanecem constantes. Percebe-se pequena alteração para o produto formulado e armazenado na temperatura de  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ; mesmo assim, esta alteração não é representativa em função do tamanho da banda cromatográfica referente à molécula da bixina.

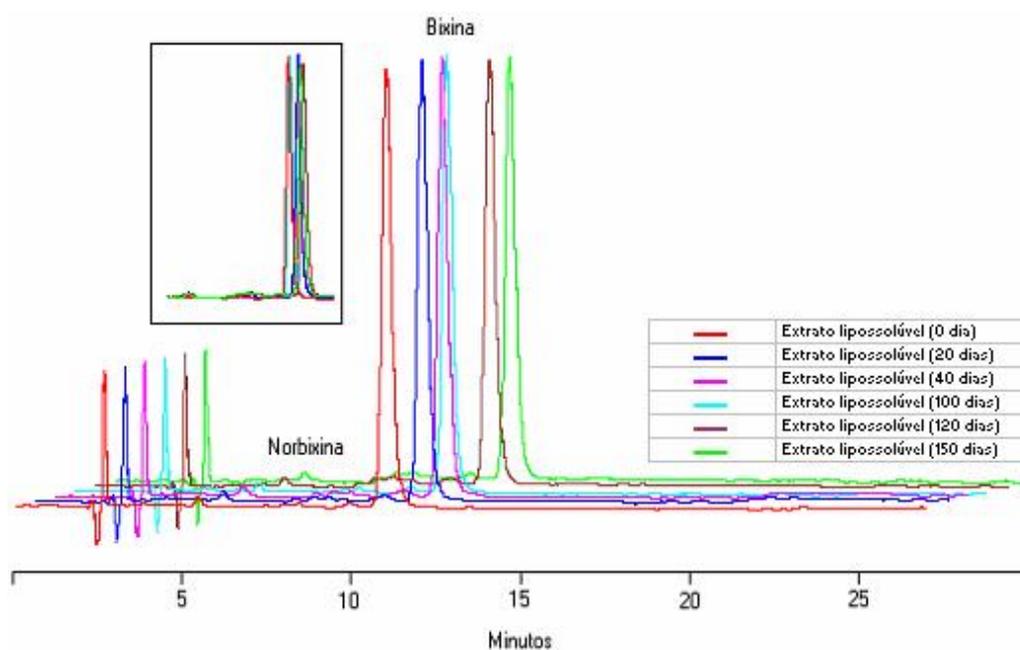


Figura 73 – Cromatogramas da vida útil do pigmento lipossolúvel armazenado na temperatura de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

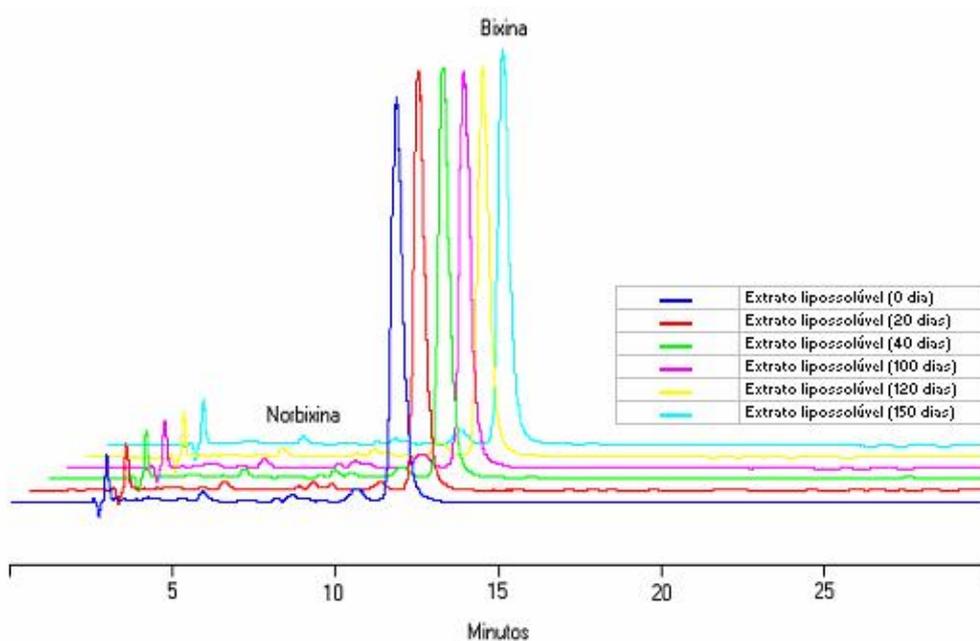


Figura 74 – Cromatogramas da vida útil do pigmento lipossolúvel armazenado na temperatura de  $25 \pm 4^\circ\text{C}$ .

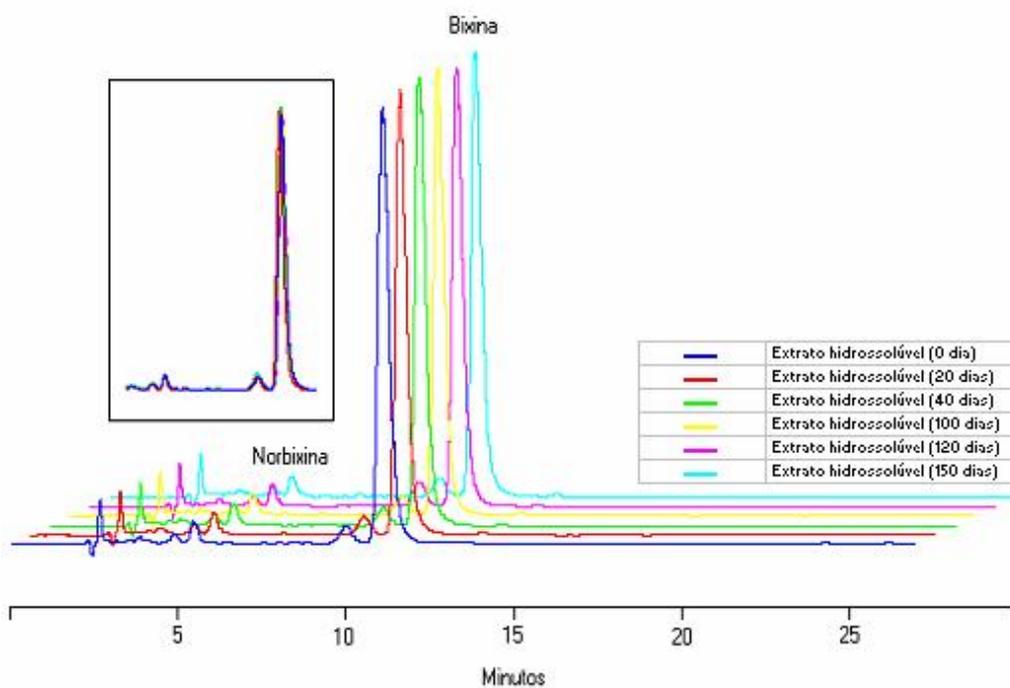


Figura 75 – Cromatogramas da vida útil de extrato obtido pela diluição do pigmento de urucum mais óleo vegetal e armazenado na temperatura de  $3 \pm 2^\circ\text{C}$ .

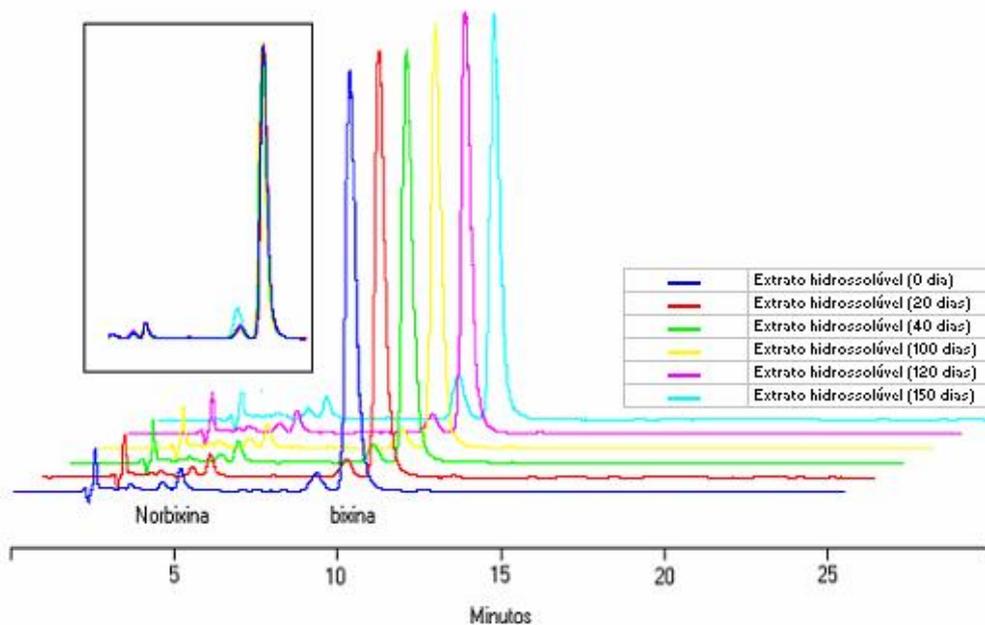


Figura 76 – Cromatogramas da vida útil de extrato obtido pela diluição de torta de urucum mais óleo vegetal e armazenado na temperatura de  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Na Figura 77 estão apresentados os resultados obtidos para o pigmento de urucum granulado e armazenada nas temperaturas de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $14 \pm 4^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Para o armazenamento na temperatura de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , não ocorreu variação na concentração de pigmento, mas quando foi armazenado nas temperaturas de  $14 \pm 4^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , se observam reduções significativas na concentração do pigmento. Também deve ser relatada a presença de fungos nas amostras armazenadas nas temperaturas de  $14^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$  após 100 dias de armazenamento, o que descaracteriza o corante como alimentício; com base nos resultados, é recomendável que o pigmento extraído pelo processo hidrossolúvel antes das diluições, seja armazenado na temperatura de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

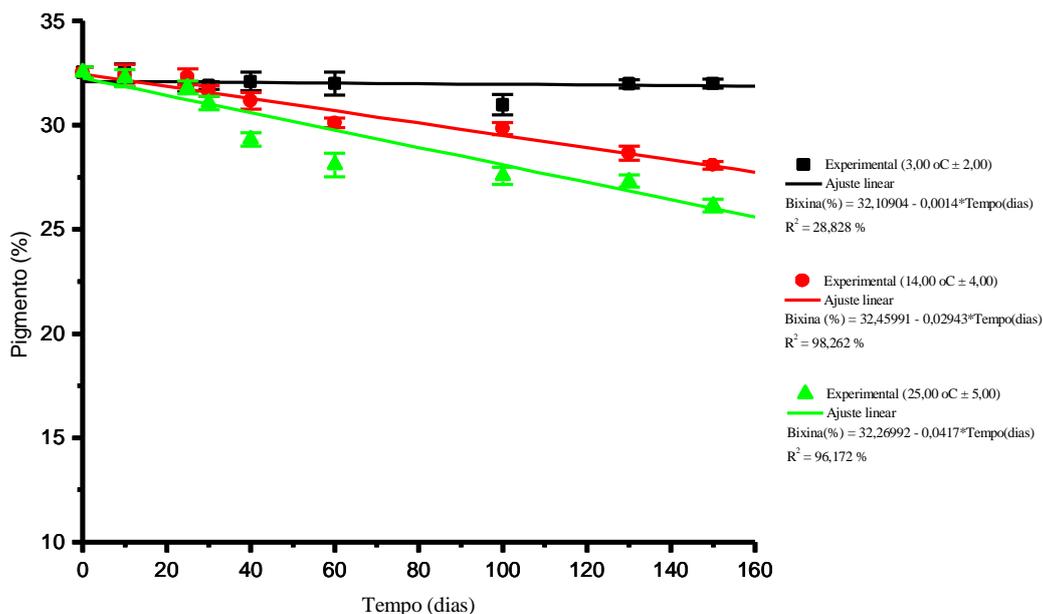


Figura 77 – Vida útil do pigmento extraído pelo processo hidrossolúvel.

Nas Figuras 78 e 79 estão apresentados os resultados da vida útil dos pigmentos secos, obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência e armazenados para temperaturas de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Observa-se uma elevada estabilidade da bixina quando armazenado na temperatura de  $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; porém, quando foi armazenado na temperatura de  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , as bandas cromatográficas relativas à molécula da bixina, sofreram reduções significativas em função do período de exposição.

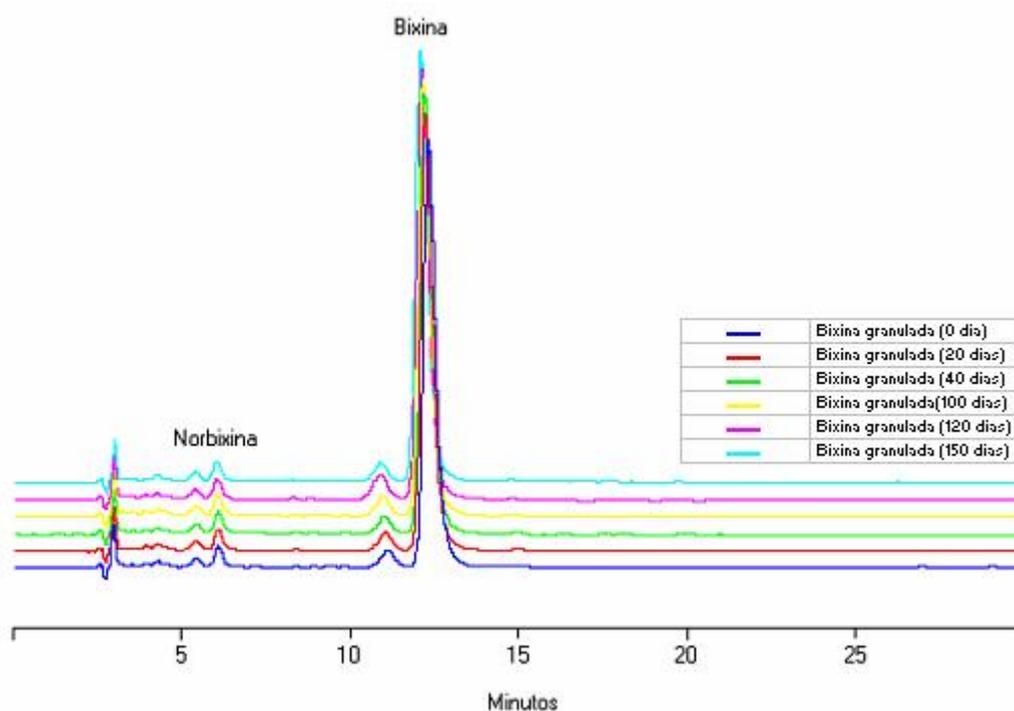


Figura 78 – Cromatogramas do pigmento granulado e armazenado na temperatura de  $3 \pm 2^\circ\text{C}$ .

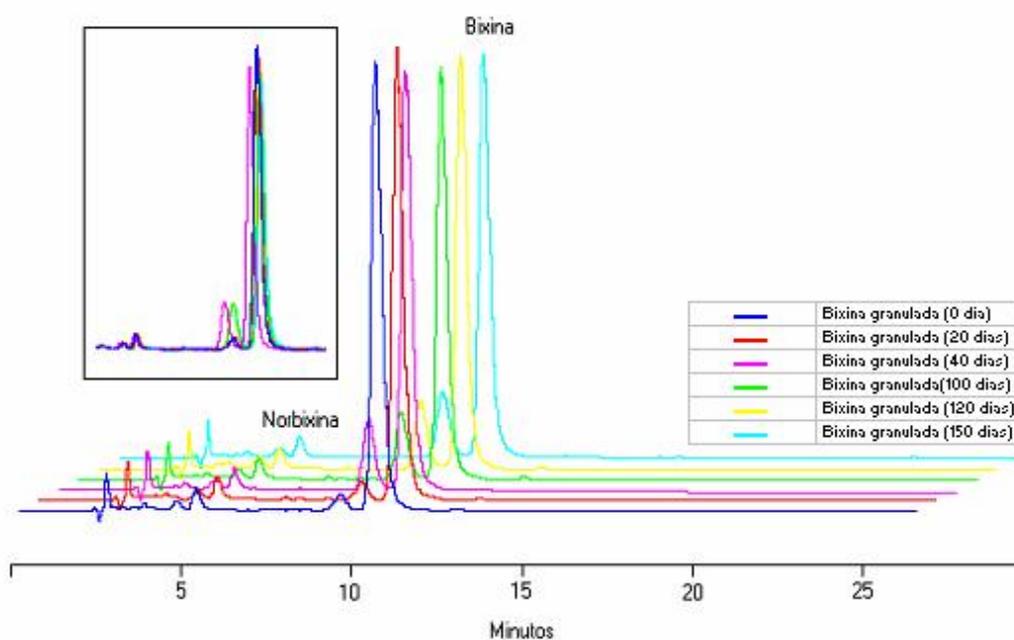


Figura 79 – Cromatogramas (CLAE) do pigmento granulado e armazenado na temperatura de  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Ao se analisar os cromatogramas na Figura 80 obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência para os processos hidrossolúvel e lipossolúvel, respectivamente, pode-

se verificar que os tempos de retenção dos picos correspondentes aos carotenóides bixina e norbixina, para ambos os processos de extração, são idênticos. Porém quando o processo de extração foi realizado pelo emprego de hidróxido de sódio, ocorreu aumento na concentração de norbixina, o que é atribuído ao tempo em que a solução extratora está com pH alcalino e, quando é realizada a precipitação pela adição de ácido orgânico, esta reação é cessada. Conseqüentemente, parte do corante é transformada em norbixina, conforme relatado PRESTON & RICKARD (1979); BHALKAR & DUBASH (1983); REITH & GIELEN (1971). Esses resultados diferem dos apresentados por CARVALHO (1989), que afirma que soluções alcalinas como hidróxido de sódio ou de potássio que transformam a bixina em norbixina.

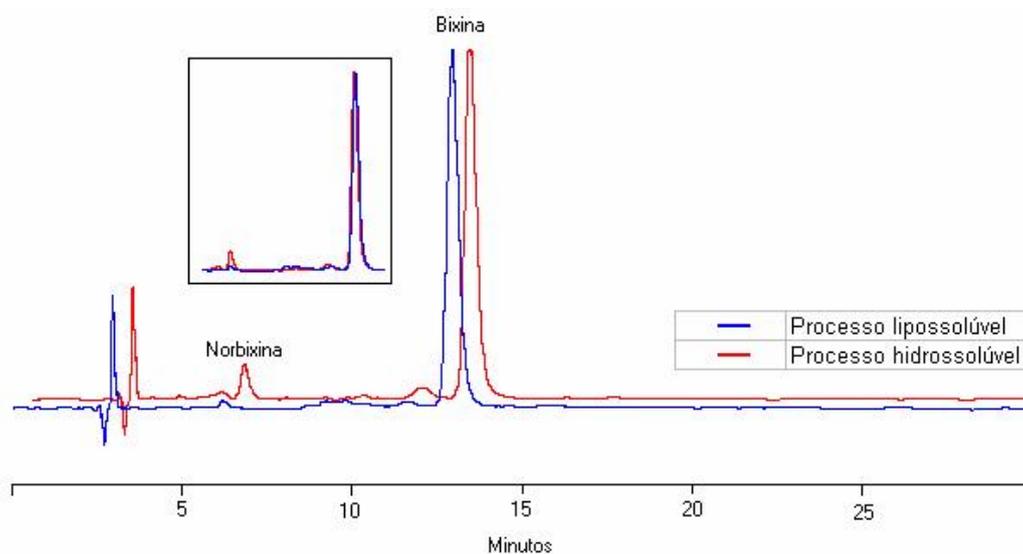


Figura 80 – Cromatogramas (CLAE) dos pigmentos obtidos pelos processos estudados.

---

## 5.0 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para extração do pigmento das sementes de urucum (*Bixa orellana L.*); em que se fez uma análise comparativa entre processos lipossolúvel e hidrossolúvel, conclui-se que:

1 – Em relação às características físico-químicas das sementes de urucum:

- ü A quantificação das características físico-químicas das sementes de urucum utilizadas neste estudo é um fator limitante de processo, uma vez que, propriedades como pH e o teor de água apresentaram valores praticamente constantes; entretanto, os valores obtidos para o teor de pigmento e granulometria das sementes são divergentes entre as variedades estudadas. As diferenças mencionadas entre os valores obtidos podem ser atribuídas principalmente aos cuidados dos produtores às sementes nas etapas pós-colheita.

2 – Quanto aos sistemas de extração do teor de pigmento das sementes de urucum:

- ü Quanto aos processos estudados observou-se que, quando o solvente utilizado foi óleo vegetal, o comportamento das extrações decresceu em função do grau de impureza; entretanto, no processo hidrossolúvel apresentou comportamento atípico para as extrações, ou seja, os valores dos rendimentos para a segunda extração foram superiores. Também se constata que os rendimentos obtidos para os processos, tanto na bancada como na planta industrial, os rendimentos foram afetados em função do aumento da concentração dos teores de impurezas. Entre as variedades estudadas, se obtiveram os melhores resultados para a variedade Embrapa.
- ü O aumento do teor de água nas sementes de urucum no processo lipossolúvel na bancada provocou influência nos resultados; entretanto, quando o processo de extração foi hidrossolúvel, o teor de água não exerceu interferência nos rendimentos, tanto na bancada como também na planta industrial.

- ü Os métodos de extração propostos neste estudo viabilizaram a produção de corantes a partir das sementes de urucum com teores de impurezas e variedades diferentes, tanto pelo processo lipossolúvel, em que se utilizou como solvente óleo vegetal comestível, quanto pelo método hidrossolúvel, no qual o pigmento foi extraído empregando-se como solvente uma solução alcalina de hidróxido de sódio.
- ü O processo de extração com solução de hidróxido de sódio na concentração proposta neste trabalho, além de ser um processo rápido, ainda pode ser utilizado para a produção de pigmentos comerciais com concentrações de  $12 \pm 2\%$ ; ainda há possibilidade de não se ter desperdícios consideráveis do solvente, uma vez que o veículo principal é água; contudo, este processo foi mais eficaz comparado com o método de extração lipossolúvel.

### 3 – Cinética de secagem do pigmento de urucum:

- ü Os modelos matemáticos empregados para ajustar os dados experimentais da cinética de secagem foram propostos pelas equações de Brooker, Page, Midilli & Kucuk, Fick e dos resíduos. Os dados experimentais representaram satisfatoriamente a cinética de secagem do pigmento de urucum, com os melhores ajustes revelados pelas equações de Fick e dos resíduos, que forneceram resultados para os coeficientes de determinação superiores a 99% para as temperaturas estudadas. Para todos os modelos estudados os erros médios entre os dados experimentais e os calculados cresceram com o aumento da temperatura.

### 4 – Umidades de equilíbrio higroscópico do pigmento de urucum:

- ü Dentre os modelos aplicados pode-se observar que os melhores ajustes dos dados experimentais são as equações de Henderson, modificados por Cavalcanti Mata e Oswin, analogamente, para o modelo proposto por Sigma-Copace. O modelo proposto por GAB às distribuições dos resíduos são aleatórias e, sendo assim, expressa melhor o fenômeno físico de higroscopicidade do pigmento de urucum granulado.

#### 5 – Estabilidade do pigmento extraído das sementes de urucum:

- ü No estudo da degradação química dos pigmentos extraídos, constatou-se que o composto carotenóide bixina, que é presente em maior proporção nas sementes é sensivelmente afetado pelo aumento da concentração de hidróxido de sódio.
- ü Quando os pigmentos foram expostos à temperatura de 90°C, não sofreram degradação térmica, enquanto à temperatura de 110°C ocorreram em função do tempo pequenas variações; quando, porém, a exposição foi sob temperatura de 120°C, ocorreram perdas significativas no teor de pigmento.

#### 6 – Cromatografia líquida de alta eficiência:

- ü Constatou-se, por cromatografia líquida de alta eficiência que os corantes obtidos apresentaram em ambos os processos de extração, picos de retenção idênticos para os compostos carotenóides de bixina e norbixina; quando, porém, o processo de extração foi realizado pelo emprego de uma solução de hidróxido de sódio, constatou-se aumento na concentração de norbixina.
- ü Por cromatografia líquida de alta eficiência foi possível observar os efeitos provocados nas estruturas moleculares referentes à estabilidade da bixina, quando armazenada em diferentes condições de temperaturas. De forma geral, as melhores condições de armazenamento para os pigmentos foram obtidos para temperatura de  $3 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## 6.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ü Desenvolver, em escala industrial, uma planta para a produção de cristais de bixina com elevado teor de pureza, extraídos a partir do pigmento de urucum granulado;
- ü Quantificar a depreciação causada pelos teores de impurezas presentes nas sementes de urucum, no sistema de extração;
- ü Desenvolver um sistema alternativo para remoção das impurezas presentes nas sementes, sem afetar o teor de pigmento;
- ü Avaliação da estabilidade dos pigmentos em atmosfera com variações de temperatura, luz e oxigênio;
- ü Desenvolver novos produtos a partir do pigmento de urucum, estabelecendo condições para que não sofram alterações nas etapas de processamento.

## 7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEX. Comitê agroindustrial, alimentos y bebidas de la asociación de exportaciones. Colorantes derivados del achiote. Peru, 1988.

ALMEIDA, E.C.; PINHEIRO, A.L.; MIRANDA, M.M.M.; ISOBATA, A.; SILVA, E.C.; FILHO, J.G.C.; ALVES, M.V. Competição germinativa da semente de dez “tipos” de urucum (*Bixa orellana* L.) submetidos a diferentes temperaturas e luminosidades. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.50-53, 1992.

ALSINA, O.L.S.; ALMEIDA, M.M.; SILVA, O.S. Efeito da presença de pó no composto de urucum em leite de jorro. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p.115-128, 1996.

ALVES, R.W. Extração e purificação de compostos de urucum. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Engenharia Química / UFSC, Florianópolis, .p, 2001.

ALVES, R.W. Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal gás aphrons. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Engenharia Química / UFSC, Florianópolis, 158.p, 2005.

ALVES, R.W.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U.; JAUREGI, P. Recovery of norbixin from a raw extraction solution of annatto pigments using colloidal gas aphrons (CGAs). Separation and Purification Technology, v.48, p.208-213, 2006.

ANDERSON, S.G.; MURALEEDHARAN, G.; NAIR, M.G.; CHANDRA, A.; MORRISON, E. Supercritical fluid carbon dioxide extraction of annatto seeds and quantification of trans-bixin by high pressure liquid chromatography. Phytochemical Analysis, v.8, n.5, p.247-249, 1997.

AMARAL, L.I.V.; PEREIRA, M.F.A.; CORTELAZZO, A.L. Quebra de dormência em sementes de *Bixa orellana* L. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, v.7, n.2, p.151-157, 1995.

ANGELUCCI, E. Corantes para alimentos. In: II Seminário de corantes naturais para alimentos. I Simpósio internacional de urucum, Campinas, Resumos ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.3, 1991.

A.O.C.S -AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society. 4<sup>th</sup> ed. Chmpaign, USA. Official method v.1, p.10-25, 1990.

ARAÚJO, D.M. Colorífico. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.240-241, 1992.

ASHFAQ, N. & MASUD, T. Surveillance on artificial colours in different ready to eat foods. Pakistan Journal of Nutrition, v.1, n.5, p.223-225, 2002.

BARBOSA, M.I.M. & MERCADANTE, A.Z. Avaliação da estabilidade das microcápsulas de bixina em diferentes matrizes alimentícias. In: Simpósio brasileiro do urucum, em Cd, João Pessoa, 2006.

BARETH, A.; STROHMAR, W.; KITZELMANN, E. HPLC and espectrophotometric of annatto in cheese. European Food Resources and Technology. V.215, n.4, p.359-364, 2002.

BARRETO, C.T. El cultivo del onotto II. Acrive, Caracas, v.2, n.20, p.9-12, 1994.

BATISTA, F.A.S. Urucuzeiro: Instruções práticas para implantação e condição de um plantio. EMEPA/EMATER-PB. Circular Técnico, v.3, p.20-21, 1988.

BAUTISTA, A.R.P.L.; MOREIRA, E.L.T.; BATISTA, M.S.; MIRANDA, M.S.; GOMES, C.S. Subacute toxicity assessment of annatto in rat. Food and Chemical Toxicology, v.42, n.4, p.625-629, 2004.

BHALKAR, S.V. & DUBASH, P.J. Methods of extraction of annatto from the seeds of bixa orellana. Indian Journal Dairy Science, v.36, n.2, p.157-161, 1983.

BITTENCOURT, C.; FELICISSINO, M.P.; PIREAUX, J.J.; HOUSSIAU, L. Study of annatto from *Bixa orellana* seeds: an application of time-of-flight secondary ion mass spectrometry. Spectroscopy Europe, vol. 17, n.2, 2005.

BOARETTO, M.A.C.; BRANDÃO, A.L.S.; SÃO JOSÉ, A.R. Ocorrência de escolitídeos (coleoptera: scolytidae) em urucuzeiros (*Bixa orellana* L.) da região de Valença-BA. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.92-94, 1992.

BOBBIO, F.O. & BOBBIO, P.A. Manual de laboratório de química de alimentos. Livraria Varela, São Paulo, 1995.

BOUVIER, F.; DOGDO, O.; CAMARA, B. Biosynthesis of the food and comestic plant pigment bixin (Annatto). Science, v.300, n.5628, p.2089-2091, 2003.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying and storage of grains and oilseeds. New York: The AVI, 450p, 1992.

CANTO, W.L.; OLIVEIRA, V.P.; CARVALHO, P.R.N. & GERMER, S.P.M. Produção e Mercado de Urucm, no Brasil. ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1991.

CAM POS, M. M. Química orgânica. Editora da Universidade de São Paulo – São Paulo, 1976.

CARVALHO, N.M. A secagem de sementes. J aboticabal : FUNEP, 165p., 1994.

CARVALHO, M.R.R. Carotenóides. In: II SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS. I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE URUCUM. Campinas, Resumos ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.59-62, 1991.

CARVALHO, M.R.R. & AGOSTIMI, S.T. Estudos preliminares para a utilização de um subproduto de extração do corante de urucum (*Bixa orellana* L.) como filtro solar natural. In: I Seminário de Corantes Naturais de Alimentos e I Simposio Internacional de Urucum, Anais do Seminário de Corantes Naturais de Alimentos ITAL, 1991.

CARVALHO, M.R.R. Extração do corante de urucum. In: Corantes naturais para alimentos), Resumos ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989.

CARVALHO, P.R.N. SARANTÓPOULOS G.L. SHIROSE I.; SILVA M.G. Estudo de vida-de-prateleira do corante (Bixina) extraído das sementes de urucum. Coletânea ITAL, v.23, n.1, p.98-104, 1993.

CASCON, C.S. Corante natural: Um bom mercado para investir. Manchete Rural, nº 30, p.64, 1989.

CASTRO, A.A.; CAVALCANTI MATA, M.E.R.M.; BRAGA, M.E.M. Teor de umidade de equilíbrio e calor latente de vaporização das sementes do urucum (*Bixa Orellana* L.). Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.4, n.1 e 2, p.27-34, 2000.

CASTRO, M.S. & FARIA, L.J.G. Secagem de urucum em leito fixo: Influência das variáveis operacionais no teor de bixina. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.137-144, 1992.

CAVALCANTI MATA, M.E.R.M. Efeito da secagem em altas temperaturas por curtos períodos de tempo em camada estacionária, sobre armazenabilidade de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) variedade “carioca”: avaliação experimental, modelagem e simulação. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 229.p, 1997.

CAVARIANI, C. Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar. Tese de Doutorado - Esalq-USP, 85.p, 1996.

CHAO, R.R.; MULVANEY, E.J.; SANSON, D.P.; HSIEH, F.H.; TEMPESTA, M.S. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of annatto (*Bixa Orellana L.*) pigments and some characteristics of the color extracts. *Journal Food Science*, v.56, n.1, p.80-83, 1991.

CHRISTIAN, G.G. *Analytical Chemistry*, EUA: Wiley, 4<sup>th</sup> ed., 1986.

CHRIST, D. Curvas de umidade de equilíbrio higroscópico e de secagem da canola (*Brassica napus L. var. oleifera*), e efeito da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem sobre a qualidade das sementes. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa-MG, 50.p, 1996.

CLASER, C.A. Efeito da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem na germinação de sementes de soja (*Glycine max L.Merrill*). Tese (Magister Scientiae) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa-MG, 1995.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGUETA, P.C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. *B.CEPPA*, Curitiba, v.20, n.2, p.203-220, 2002.

CORLETT, F.M.F.; BRUNO, R.L.A.; SANTOS, D.; SILVA, F.C.P. Qualidade fisiológica de sementes de urucum (*Bixa orellana L.*). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.4, n.1 e 2, p.1-5, 2000.

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.

COULTATE, T.P. Food – The chemistry of its components. *Series of the Society of Chemistry Paperbacks*, 3<sup>rd</sup> edition, London, Royal Society of Chemistry, p.321-339, 1996.

DEGNAN, A.J.; VON ELBE, J.H.; HARTEL, R.W. Extraction of annatto seed pigment by supercritical carbon dioxide. *Journal Food Science*, v.56, n.6, p.1655-1659, 1991.

DENNER, W.H.B. Food additives: recommendations for harmonization and control. *Food Control*, v.1, n.3, p.150-162, 1990.

DAMASCENO, V. Guerra dos sintéticos ressuscita os naturais. Química e Derivados, v.24, n.250, p.10-21, 1988.

DITCHFIELD, C. Estudo dos métodos para a medida da atividade de água. Tese de Mestrado. ESCOLA POLITECNICA/USP, p.133, 2000.

DOWNHAM, A. & COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. Journal of Food Science and Technology, v.35, p.5-20, 2000.

ENGELHARDT, J.; ROED, B.L.; DIDRIKSEN, C. Annatto the natural color of choice in modern food industry. Natcol. Quart. Inf. Bull, v.2, p.4-10, 1988.

FALESI, I.C. Urucuzeiro: Recomendações básicas para o seu cultivo. UAPAE de Belém, EMBRAPA, p.12, 1987.

FALESI, I.C. Situação atual do cultivo do urucuno Pará: problemas e perspectivas. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p.188-200, 1996.

FAO – Major colourants and dyestuffs entering international trade. <http://www.fao.org/docrep/v8879e/v8879e04.htm>.

FARIA, L.J.G. Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, p.274, 1998.

FARIA, L.J.G.; ROCHA, S.C.S.; COSTA, C.M.L. “Determination and analysis of desorption isotherms heats of annatto (*Bixa orellana* L.) Seeds”. Drying’98, Greece, p.2041-2048, 1998.

FARIA, L.J.G. & ROCHA, S.C.S. Optimization of annatto (*Bixa orellana* L.) dryind in fixed bed. Brazilian Journal Chemical Engineering, v.17, p.4-7, 2000.

FERREIRA, V.L.P.; TEIXEIRA NETO, R. O.; MOURA, C.S.R.; SILVA, M.S. Cinética da degradação da cor de solução hidrossolúvel comercial de urucum, submetida a tratamentos térmicos. *Ciência Tecnológica de Alimentos*, v.19 n.1, 1999.

FIGUEIREDO, R.M.F; OLIVEIRA, F.M.N; QUEIROZ, A.J.M. Extração de bixina em grãos de urucum utilizando óleo de soja sob diferentes temperaturas. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.4. n.1 e 2, p.77-81, 2000.

FILHO, J.M.B. *Bixa orellana*: Retrospectiva de usos populares, atividades biológicas, fitoquímica e emprego na fitocosmética, no Continente Americano. Simpósio brasileiro do urucum, João Pessoa, 2006.

FRANCIS, F.J. Lesser-known food colorants. *Food Technology*, v.41, n.4, p.62-88, 1987.

FRANCO, C.F.O.; SILVA, F.C.P.; FILHO, J.C.; NETO, M.B.; SÃO JOSÉ, A.R.; REBOUÇAS, T.N.H.; FONTINÉLLI, I.S.C. Urucuzeiro: Agronegócio de corantes naturais. João Pessoa-PB. EMEPA/SAIA, p113, 2002.

FREUND, P.R.; WASHAM, C.J.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. *Cer. Foods World*, v.33, n.7, p.553-559, 1988.

FORTES, M. & OKOS, M.R. Changes in physical properties of corn during drying. *Transaction of the ASAE*, v.23, n.4, p.1004-1008, 1980.

FURTADO, M. Indústria de alimentos adere aos corantes naturais. *Química e Derivados*, ano XXXIX – n.441, p.10-24, 2003.

GIGER, A. Chemical synthesis project. A new yellow carotenoid. *Pure Applied Chemical*, v.74, n.8, p.1383-1390, 2002.

GOODWIN, T.W. Chemistry and biochemistry of plant pigments. London, Academic Press, v.2, 373.p, 1976.

GORDON M.H. & SOTÍRIOS K. Antioxidant properties of annatto carotenoids. Food Chemistry, v.83, p.523-529, 2003.

GOUVEIA, J.G.P.; MOURA, R.S.F.; ALMEIDA, F.A.C.; OLIVEIRA, A.M.V.; SILVA, M.M. Avaliação da cinética de secagem de caju mediante um planejamento experimental. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.3, p.471-474, 2002.

GRANDIM, J.A. Aplicações de corante natural de urucum no segmento de proteção, higiene e beleza. II SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS. I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE URUCUM, Resumos ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.271, 1991.

GUEDES, A.M.M. & FARIA, L.J. Determinação da constante de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em secador convectivo de leito fixo. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, V.2, n.1, p.73-86, 2000.

GUIMARÃES, I.S.; BARBOSA, A.L.S.; MASSARANI, G. Nota sobre a produção de concentrado de bixina em leito de jorro. Revista Brasileira de Engenharia Química, v.12, n.2, p.22-23, 1989.

GUIMARÃES, I.S.S. Urucum: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO DE CORANTES PARA ALIMENTOS, Resumos, ITAL, p.37-46, 1986.

HART, G. Bixin content of *Bixa orellana* L. In Papua New Guinea. Papua and New Guinea Agricultural. Journal, v.17, n.1, p.8-11, 1964.

INGRAM, J.S.; FRANCIS, B.J. The annatto tree (*Bixa orellana* L.) aguide to its occurrence, cultivation, preparation and uses. Tropical science, v.11, n.2, p.97-101, 1969.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo, v.1, 533.p, 1985.

IROBI, O.N.; MOO-YOUNG, M.; ANDERSON, W.A. Antimicrobial activity of annatto (*Bixa orellana* L.) extract. Pharmaceutical Biology, v.34, n.2, p.87-90, 1996.

IVANISSEVICH, A. & MASSARINI, L. Urucum: uma cor brasileira. *Ciência Hoje*, v.2, n.53, p.74-75, 1989.

JAEGER, M.L. "Corante natural um bom mercado para investir". *Manchete Rural*, n.30, p.64, 1989.

JÚNIOR, P.C.A.& CORRÊA, P.A. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3, n.3, p.349-353, 1999.

KATO, O.R.; OLIVEIRA, V.P.; FARIA, L.J.G. Plantas corantes da Amazônia. In: FARIA, L.J.G. & COSTA, C.M.L.. Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais. UFPA/NUMA/POEMA, p.41-55, 1998.

KATO, O.R.; FIGUEIREDO, F.J.C., BELFORT, A.J.L., NOGUEIRA O.L.; BARBOSA W.C. Época de colheita de sementes de urucu: emergência e teor de corantes. *Pesquisa Brasileira*, v.27, n.9, p.1291-1302, 1992.

KEARSKEY, M.W. & RODRIGUEZ, N. The stability and use of natural colours in foods: anthocyanin,  $\beta$ -carotene and riboflavin. *Journal Food technology*, v.16, p.421-431, 1981.

KING, M.B. & BOTT.; T.R. Extraction of natural products using near-critical Solvents. Blackie Academic, Glasgow, 1993.

KISS, J. Urucum: fontes de cor. *Globo Rural*, v.151, p.31-34. 1998.

KOMPANY, E.; BENCHIMOL, J.; ALLAF, K.; AINSEBA, B.; BOUVIER, J.M. Carrot dehydration for instant rehydration: dehydration kinetics and modeling. *Drying Technology*. v.11, n.3, p.451-470, 1993.

KUNTZ, LA. Food product design - colors au naturel, week publishing. <http://www.foodproductdesign.com/archive/1998/0398AP.html>.

LABUZA, T.P.; TANNENBAUM, S.R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture & intermediate – moisture foods. *Food Technology*, v.24, p.543-550, 1970.

LANCASTER, F.E. & LAWRENCE, J.F. Determination of annatto in high-fat dairy products, margarine and hard candy by solvent extraction followed by high-performance liquid chromatography. *Food Addit. Contam.* v.12, n.1, p.9-19, 1995.

LANCASHIRE, R.J. URL <http://wwwchem.uwimona.Edu.jm/lectures/annatto.html>, 2004.

LIMA, L.C.F. Conceitos conjunturais sistematizados da botânica do urucuzeiro, In: SÃO JOSÉ, A.R.; REBOUÇAS, T.N.H. A cultura do urucum no Brasil. Vitória da Conquista, UESB, p.25-28, 1990.

LIMA, L.R.P.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J.; PINTO, A.S.; STRINGHETA, P.C.; TINOCO, A.L.A.; SILVA, J.F. Bixina, norbixina e quercetina e seus efeitos no metabolismo lipídico de coelhos. *Brazilian Journal Veterinarian Animals Science*, v.38, n.4, p.196-200, 2001.

LIMA, L.R.P.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J.; PINTO, A.S.; LIMA, E.Q.; SILVA, J.F. Toxicidade aguda de rutina e bixina de *Bixa orellana*. *Acta Farmacológica Bonaerense* v.22, n.1, p.21-6, 2003.

LIMA, L.R.P.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J.; PINTO, A.S.; TINOCO, A.L.A.; SILVA, J.F.; OLIVEIRA, M.L. Ação terapêutica e inocuidade no metabolismo de quercetina, bixina e norbixina em coelhos hiperlipidêmicos. Simpósio Brasileiro do Urucum, João Pessoa, 2006.

LIMA, R.G.; COSTA, C.M.L.; FARIA, L.J.G. Isotermas de adsorção de umidade de sementes de urucum (*Bixa orellana* L): Obtenção experimental e ajuste a modelos matemáticos. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.4, n.1 e 2, p.19-26, 2000.

LIMA, R.J.; MORENO, A.J.D.; CASTRO.; GONÇALVES, J.R.S.; OLIVERA, A.B.; SASAKI, J.M.; FREIRE, P.T.C. Taninos hidrolisáveis em *Bixa orellana* L. *Quimica Nova*, v. 29, n.3, p.507-509, 2006.

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, p.283-289, 1988.

NAZARÉ, R.F.R. Potencialidade de plantas Amazônicas produtoras de corantes, naturais. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.166-168, 1992.

NAZARÉ, R.F.R.; KUSUHARA, K.; BARBOSA, W.C.B.; ALVES, S.M.; MARTINS, C.S.; RODRIGUES, I.A. Estudos para identificação de vegetais produtores de corantes, ocorrentes na flora Amazônica. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p.157-165, 1996.

NETO, C.J.F; FIGUEIREDO, R.M.F; QUEIROZ, A.J.M. Avaliação sensorial e da atividade de água em farinhas de mandioca temperadas. Ciência Agrotécnica de Lavras, v.29, n.4, p.795-802, 2005.

MAIA, M. Secagem de sementes de azevém anual (*Lolium multiflorum Lam.*) com ar ambiente forçado. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pelotas – UFPel, 108. p, 1995.

MARMION, D.M. Handbook of U. S. Colorants: foods, drugs, cosmetics and medical devices. Third Edition, USA, p.120-122, 1991.

MASCARENHAS, J.O.F. Corante em alimentos: perspectivas, uso e restrições. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa-MG, 1995.

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

MARTINS, C.S. & NAZARÉ, R.F.R. Melhoramento genético do urucuzeiro no estado do Pará. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p. 18-24, 1996.

MAYER, F. The chemistry of natural coloring matters. New York, Reinhold Publishing Corporation, p.11-92, 1943.

MAY, P.H., ROCHA, R.B., SILVA, O.P., WAGNER, P.D., SILBEERLING, L. UNITED CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT – Management of Commodity Resource in the Context of Sustainable Development - A Survey of Environmentally Friendly Products of Brazil, pags.:8, 33-36. Disponível em< <http://r0.unctad.org/en/docs/poitcdcomd10.pdf>>, 1997.

McKEOWN, G.G. Composition of oil-soluble annatto food colors. III. Structure of the yellow formed by the thermal degradation of bixin. J.Ass. Off. Agric. Chem., v.48, n.4, p.835-7, 1965.

McKEOWN, G.G. & MARK, E. The composition of oil-soluble annatto food colors. J. Ass. Off. Agric. Chem., v.45, n.3, p.761-766, 1962.

MENDES, A.M.S; FIGUEIREDO, A.F; SILVA, J.F. Crescimento e maturação dos frutos e sementes de urucum. Revista Brasileira de Sementes, v.28, n.1, p.133-141, 2006.

MELO, A.A.A. & LIMA, L.C.F.. Urucum, situação atual e perspectivas da região Norte e Nordeste. Seminário Corantes Naturais ITAL, 1989.

MERCADANTE, A.Z. & PFANDER, H. Caratenoids from annatto: a Review. Resent Res. Devel. Agric. Food Chem., v.2, p.79-91, 1998.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAZ, Z. A new model for single-layer drying. Drying Technology, v.20, n.7, p.1503-1513, 2002.

MILTON CANO-CHAUCA, M.; RAMOS, A.M.; STRINGHETA, P.C.; MARQUES, J.A.; SILVA, P.I. Curvas de secagem e avaliação da atividade de água da banana passa. B.CEPPA, Curitiba, v.22, n.1, P.121-132, 2004

MORERA, J.A. Mantenimiento de colecciones de achiotes en bancos de germoplasma. Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza, Turrialba, Costa Rica. Boletín s.n. 12.p, 1983.

MULLER, G. The legal situation relating to the colouring of foodstuffs in the federal Republic of Germany. Natcol. Quart. Inf. Bull., v.3, p.4-8, 1988.

MURTHI, T.N.; DEVDHARA, V.D.; PUNJRAT, J.S.; ANEJA, R.P. Extaction of annatto colours from the seeds of *Bixa orellana* usung edible oils. Ind. J. Dair. Sci., v.42, n.4, p.750-756, 1989.

OLIVEIRA, J.S. Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (*bixa orellana* L.). Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, p.192, 2005.

OLIVEIRA, V.P. Urucum: situação atual e perspectivas da região sul e sudeste. Seminários Corantes Naturais para Alimentos, ITAL, Campinas, 1989.

OLIVEIRA, V.P. Melhoramento genético do urucuzeiro – uma visão do setor produtivo. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p.1-6, 1996.

OLIVEIRA, V.P.; GHINALDINI, J.E.; KATO, O.R. Beneficiamento pós-colheita do urucum. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.2, n.1, p.70-74, 1996.

OLIVEIRA, V.P. Tratos culturais do urucum, In: SÃO JOSÉ, A.R. & REBOUÇAS, T.N.H. A cultura de urucum no Brasil. Vitória da Conquista -BA, p.46-49, 1990.

OLIVEIRA, T.T.; NAGEN, T.J.; ALMEIDA, E.C. Determinação dos constituintes químicos de dois cultivares do urucum (*Bixa orellana* L.). Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.3, p.91-95, 1999.

OLIVEIRA, A.C.A.X.; SILVA, I.B.; MANHÃES-ROCHA, D.A.; PAUMGARTTEN, F.J.R. Induction of liver monooxygenases by anatto and bixin in females rats. Braz. J. Med. Biol. Res, p.113-118, 2003.

PASCHOINI, J.R. Nutricun: a proteína e o corante natural do urucum. São Sebastião do Paraíso, Paschoini Agro Ltda. 7.p, 2000.

PASSOS, M.L.; MASSARANI, G.; FREIRE, J.T.; MUJUMDAR, A.S. "Drying of pastes in spouted beds of inert particles". Design criteria and modeling. *Drying Technology*, v.15, 1997.

PAVISA, A.; BIACS, P.A.; DAOOD, H.G.; HAJDU, F. High performance liquid – chromatographic control of the standard specification of ground paprika. *Acta Alimentaria*, v.16, n.2, p.129-142, 1982

PEIXOTO, M.P.G.; MONTEIRO, A.P.R.; FREITAS, L.A.P. Determination of residence time of paste during drying of a phytomedicine in a spouted bed. *Drying*, v.A, p.232-238, 2004.

PESSOA, F.L.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 do urucum utilizando fluidos supercríticos. Simpósio brasileiro do urucum, João Pessoa, 2006.

PONTE, N.X.; SILVA, K.S.M.; JUNIOR W.P. Estudo da fotodegradação da bixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.3, 1999.

POVOA, M.E.B. Extração do corante de urucum (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.1, n.1, p.153-157, 1992.

POVOA, M.E.B.; FRANCO, S.S.; PARIZZI, F.E.; FERREIRA, A.P. Estabilidade de corantes de urucum (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.2, n.1, p.136-145, 1996.

PRENTICE-HER NANDEZ, C.; RUSIG, O.; CARVALHO, P.R.N. Obtenção e Avaliação de Bixina a partir de Extrato de Urucum (*Bixa orellana* L.). Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP, p.135, 1994.

PRENTICE-HER NANDEZ, C.; RUSIG, O.; CARVALHO, P.R.N. Efeito do pH na quantidade de bixina obtida em extratos alcalinos de urucum (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.1, n.1, p.182-187, 1992.

PROCESSOS DE COMERCIALIZAÇÃO E MERCADOS. disponível em <<http://www.siamaz.ufpa.br/amazônia/urucum/>>.

PIMENTEL, F. A. & STRINGHETA, P.C. Influência da luz do oxigênio sobre a estabilidade do norbixinato de potássio em presença de maltodextrina. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.3, 1999.

PIMENTEL, F. A. & STRINGHETA, P.C. Produção de corantes de urucum em pó, por meio de precipitação ácida, a partir de extratos obtidos em diferentes soluções extratoras. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.3, p.53-57, 1999a.

PRADO, M.A. & GODOY, H.T. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (clae) em pó para gelatina. Química. Nova, v.27, n.1, p.22-26, 2004.

PREDOSA, J.P.; CIRNE, L.E.M.R.; NETO, J.M.M.. Teores de bixina e proteína em sementes de urucum em função do tipo e do período de armazenagem. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.3, n.1, p.121-123, 1999.

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

QUEIROZ, A.J.M., FIGUEIREDO, R.M.F., FERREIRA, G.M.; OLIVEIRA, F.M.N. Avaliação reológica de extratos oleosos de urucum. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.4, n.1 e 2, p.45-50, 2000.

QUEIROZ, A.J.M. ; FIGUEIRÊDO, ROSSANA, M.F.; SANTOS, J. A. B. ; OLIVEIRA, F.M.N. Avaliação do teor de bixina em extrato lipossolúvel de urucum (*Bixa orellana* L.). In: XXXI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. XXXI Congresso Brasileiro de engenharia Agrícola, Salvador-BA, 2002.

QUIRINO, M.G.; CEREZAL, P.; GONZÁLEZ, M.E.; GARCIA, Y. Estudio de la extracción de colorante de bija empleando como disolvente aceite vegetal. Alimentaria, julio/agosto 02/131.

RAMAMURTHY, J.K. & BHALERAO, J.W. A thin-layer chromatography method for identifying annatto and other food colours. *Analyst*, v.89, p.740-744, 1964.

REBOUÇAS, T.N.H. & SÃO JOSÉ, A.R. A cultura do urucum no Brasil. UESB – Vitória da Conquista, p11-12, 1990.

REDDY, A.N.Y. Annatto del manufacture. *My Forest*, v.13, n.3, p.127-131, 1976.

REITH, J.F. & GIELEN, J.W. Properties of bixin and norbixin and the composition of annatto extracts. *Journal of Food Science*, v.36, n.6, p.861-864, 1971.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; RIBEIRO, D.M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.26, n.3, p.626-631, 2006.

ROBBINS, P. Marketing e post harvest research in eastern and central Africa-tropical commodities and their markets-part two commodities A-B, published by Twin1995. disponível em < <http://www.foodnet.cgiar.org/market/tropcomm/part2ab.htm>>.

ROHDE, D.C.; SILVEIRA, S.O.; VARGAS, V.R.A. O uso do corante urucum (*Bixa orellana* L.) na técnica de coloração histológica. *RBAC*, v.38, n.2, p.119-121, 2006.

ROJAS, J.; OCHOA, V.J.; OCAMPO, S.A.; MUNOZ, J.F. Screening for antimicrobial activity of ten medicinal plants used in Colombian folkloric medicine: A possible alternative in the treatment of non-nosocomial infections. *Complementary and Alternative Medicine*. v.6:2, 2006.

RÍO, C.G.M. & ROLDÁN, A.R. Metodo de determinacion de curcumina (E-100) y annatto (E-160b) en productos alimenticios. *Alimentaria*, v.254, 87.p, 1994.

RIOS, A.O.; BORSARELLI, C.D.; MERCADANTE, A.Z. Thermal degradation kinetics of bixin in an aqueous model system. *Journal Agricultural Food Chemical*, v.23:53, n.6, p.2307-2311, 2005.

ROSSI, S.J. & ROA, G. Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com uso de energia solar e ar natural. *Academia de Ciências do Estado de São Paulo*, p.295, 1980.

SANTOS, I.J.; COUTO, S.M.; ANDRADE, E.T. Cinética de secagem em camada fina do malte verde de cevada. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.3, n.1, p.53-59, 2001.

SÃO JOSÉ, A.R. & REBOUÇAS, T.N.H. A cultura do urucum: Práticas de cultivo e comercialização. *Vitória da Conquista -BA. DFZ/UESB/CBCN*, p3-4, 1996.

SÃO JOSÉ, A.R.; ALMEIDA, E.C.; PINHEIRO, A.L.; KATO, O.R.; OLIVEIRA, V.P. Características botânicas e de produção a serem avaliadas na pesquisa científica com urucuzeiros (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.1, n.1, p.7-10, 1992.

SÃO JOSÉ, A.R.; SOUSA, I.V.B.; LÍRIO, D.O.; VILARES, A.S.; REBOUÇAS, T.N.H.; MORAIS, O.M. Efeitos da época de controle de plantas daninhas no desenvolvimento de urucuzeiros (*Bixa orellana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.1, n.1, p.25-30, 1992.

SANCHES, Z.M.R. El achiote. *Agric. Trop*, v.21, n.4, p.224-227, 1965.

SATYANARAYANA, A.; RAO, P.; BALASWAMY, K.; VEERAPUTHIRAN, V.; RAO, D.G. Application of annatto dye formulations in different fruit and vegetable products. *Foodservice Research International*, v.17, p.1, 2006

SATO, G.S.; CHABARIBERY, D.; MAIA, M.L.; CARVALHO, F.C.; NETO, A.N.; MARQUES, S.A. Tendência de mercado para corantes na indústria de alimentos. *Agricultura em São Paulo- SP*, 39(Supl. 1):1-50, 1992.

SCOTTER, M.J.; THORPE, S.A.; REYNOLDS, WILSON L.A.; STRUTT, P.R. Characterization of the principal colouring components of annatto using high performance liquid chromatography with photodiode-array detection. Food Additives and Contaminants, v.11, n.3, p.301-315, 1994.

SCOTTER, M.J.; WILSON, L. A.; APLETON G. P.; CASTLE L. Analysis of annatto (*Bixa orellana L.*) food coloring formulations. 1. Determination of coloring Components and Colored Thermal degradation products by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection. Journal Agricultural Food and Chemical, v.46, n.3, p.1031-1038, 1998.

SCOTTER, M.J.; WILSON, L. A.; APLETON G. P.; CASTLE L. Analysis of annatto (*Bixa orellana L.*) food coloring formulations. 2. Determination of aromatic hydrocarbon thermal degradation products by gas chromatography. Journal Agricultural food Chemistry, v.48, p.484-488, 2000.

SCOTTER, M.J.; CASTLE, L.; HONEYBONE, C.A.; NELSON, C. Method development and analysis of retail foods for annatto food colouring material. Food Addit. Contam, v.19, n.3, p.205-22, 2002.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE URUCUM, Campinas, Resumos ...ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.245, 1991.

SILVA, C.R.; GREGGI ANTUNES, L.M.; BIANCHI, M.L. Antioxidant action of bixin against cisplatin-induced chromosome aberration and lipid peroxidation in rats. Pharmacol. Resource, v.43, n.6, p.561-6, 2001.

SILVA, G.F. Extração de pigmentos do urucum com CO<sub>2</sub> supercrítico, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP, 208.p, 1999.

SILVA, G.F. & CABRAL, F.A. Comparação da solubilidade da bixina do urucum em CO<sub>2</sub> supercrítico com dados da bibliografia. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.4, n.1 e 2, p.39-43, 2000.

SILVA, F.A.S. The assistat software: statistical assistance. In: International Conference on Computers in Agriculture, Cancun. Anais...: American Society of Agricultural Engineers, p.294-298, 1996.

SILVA, F.C.P. & FRANCO, C.F.O. Urucuzeiro uma alternativa de agronegócio. João Pessoa: EMEPA-PB, p.15, 2000.

SILVA, F.D.; CAVALCANTI MATA, M.E.E.M.; DUARTE, M.E.M.; SOUZA, J.A.; SILVA, Y.C. Desidratação osmótica de banana da terra (*Musa sapientum*) aplicação de modelos matemáticos. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, n.1, p.69-76, 2003.

SILVA, W.P.; CAVALCANTI MATA, M.E.R.M.; PRECKER, J.W.; SILVA, C.M.D.P.S.; SILVA, C.D.P.S.; SILVA, D.D.P.S.; LIMA, A.G.B. Uma equação empírica para determinação de teor de água de equilíbrio para grãos. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.7, n.1, p.71-82, 2005.

SPEARS, K. Developments in food colourings: the natural alternatives. Trends in Biotechnology, v.6, p.283-288, 1988.

SPERANZA G., MANITTO P.; MONYI D. Interaction between singlet oxygen and biologically active compounds in aqueous solution. III. physical and chemical quenching rate constants of 6, 6-diapocarotenoids. Journal Photochemical Photobiol. B: Biol., v.8, p.51-61, 1990.

STRINGHETA, P.C.; MASCARENHAS, J.M.O.; PONTES, L.V.; SILVA, J.N. & REIS, F.P. Determinação do teor de bixina em sementes do urucum (*Bixa orellana* L.). sob diferentes temperaturas. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.3, 1999.

TAKAHASHI, M. Monografia de corantes naturais para fins alimentícios. Padrões de identidade e qualidade. p.22-29, São Paulo, 1987.

TAVARES, L.E.; DIAS, A.R.C.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Extração mecânica da bixina em leito de jorro: Influência do “draft”, da carga do material e da vazão de ar. ENPROMER'99, Santa Catarina, 1999.

TEIXEIRA NETO, R.O.; VITALI, A.A.; QUAST, D.G. Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados In: TEIXEIRA NETO, R.O. Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas, ITAL, p.1-26, 1991.

TOLEDO, O.T., NAGEM, T.J., ROCHA, C.M., MARCIANO, C.L., MAGALHÃES, N.M., STRINGUETA, P.C., QUEIROGA, L.E., KLING, M.H.; SILVA, V.H. Propiedades biológicas de los tintes naturales. *Ars Pharmaceutica*, v.45, n.1, p.5-20, 2004.

TOCCHINI, L & MERCADANTE, A.Z. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. *Ciênc. Tenol. Aliment*; v. 21, p.310-313, 2001.

TONG, L.B. Preparation and the chemical of natural food colors from annatto plant. *Mardi Res. Bull.*, v.12, n,3, p.298-304, 1984.

VALVERDE, N.F.M. Efeito do tempo de residência, durante o processo de secagem, sobre a qualidade de sementes de soja (*Glycine max L.*). Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa-MG., 1989.

VERÍSSIMO, S. A.; OLIVEIRA, E. L.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; AQUINO, M. S.; ALEXANDRE, M.E.O. Aproveitamento do Corante Natural (*Bixa Orellana L.*) no Tingimento de Fibra Celulósica. Simpósio brasileiro do urucum, João Pessoa, 2006.

WEEDON, A.I. Occurrence. In: ISLER, O.E.D., *Carotenoids*, Basel, *Berkhauser Verlag*, p.49, 1971.

WILBERG, V.C. Quantificação de provitaminas a e carotenóides majoritários em frutos e hortaliças por cromatografia líquida de alta eficiência. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 1992

WOOD, A.; BAKER, D.M.; COPPEN, J. & GREEN, C.L. Bixinoid assay in annatto seed and its extracts: (i) an evolution of methods and (ii) recommendations for sample handling. Kent. Natural Resources Institute, 50.p, 1991.

WILBERG, V. C.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantificação dos carotenóides de sementes do urucum (*Bixa Orellana* L.) por cromatografia líquida de alta eficiência. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p.145-152, 1992.

WHO/FAO. Specifications for the Identity and Purity of some Food Colours, Flavours Enhancers. Thickening Agents, and Certain Food Additives. WHO Food Additives Series. No. 7, 3-10, 1976.