

OS CORANTES DO URUCUM

PAULO R. N. CARVALHO¹

1. Introdução

Trecho da carta de Pero Vaz de Caminha escrita em 1º de maio de 1500, ao rei Dom Manuel: *“E segundo diziam esses que lá tinham ido, brincaram com eles. Neste dia os vimos mais de perto e mais à nossa vontade, por andarmos quase todos misturados: uns andavam quartejados daquelas tinturas, outros de metades, outros de tanta feição como em pano de ras, e todos com os beiços furados, muitos com os ossos neles, e bastantes sem ossos. Alguns traziam uns ouriços verdes, de árvores, que, na cor, queriam parecer de castanheiros, embora mais pequenos. E eram cheios duns grãos vermelhos pequenos, que, esmagando-os entre os dedos, faziam tintura muito vermelha, de que eles andavam tintos. E quanto mais se molhavam, tanto mais vermelhos ficavam”*. Esse é sem dúvida o primeiro relato do urucum no Brasil.

Desde os tempos mais remotos, os indígenas brasileiros empregam a porção corante das sementes de urucum para tingir de vermelho seus artefatos de caça, pesca, vestimentas, enfeites e o próprio corpo. Para isso, o pigmento é extraído por meio de maceração dos grãos em água e o resultado desse processo é uma massa corante que, envolta em folhas, é utilizada pelos índios durante todo o ano.

Esse processo artesanal foi adotado pela sociedade da época e por muito tempo predominou o comércio desse tipo de corante envolto em folhas de bananeira.

FREIRE (1936) descreve a fabricação do que ele chama de “Urucu em pães” da seguinte forma: *“As sementes colhidas logo são lançadas em uma gamela ou celha, escaldam-se com água a ferver; a massa é remexida frequente vezes para separar o testa ceráceo das sementes. Depois de alguns dias é a massa passada por um crivo, para extremar a substância tintorial. Dá-se descanso ao líquido durante uma semana a fim de fermentar e poder depositar a matéria corante. Passado esse tempo retira-se a água clara. A matéria tintorial que assentou é depois distribuída em recipientes apropriados, para que a umidade excessiva se evapore à sombra. Quando a substância adquire a consistência da massa de vidraceiro, dá-se-lhe a forma de pães que se envolvem em folha de bananeira. É esse o pão de urucu que se exporta em grande quantidade do Brasil.”*

¹ Instituto de Tecnologia de Alimentos – Av. Brasil – 2880 – CEP 13070-178 – Campinas – SP – carvalho@ital.sp.gov.br

Neste mesmo artigo, o autor cita a produção de um “*subproduto conhecido como colorau, um condimento de grande aceitação e utilidade na arte culinária*”. Atualmente mais de 50% das sementes de urucum produzidas no Brasil são destinadas para a produção do colorau ou colorífico. O colorífico é uma mistura do pigmento (ou da semente moída) do urucum com farinha de milho, óleo vegetal e sal. Além do uso como corante, o colorau é muito utilizado como condimento.

As tecnologias de produção dos corantes derivados do urucum têm evoluído constantemente, disponibilizando corantes com maior concentração do princípio ativo, menor custo e formulações com diferentes solubilidades, estabilidades e tonalidades.

Utilizando a solubilidade como característica, podemos classificar os corantes de urucum como:

- **Soluções hidrossolúveis** – constituídas principalmente pelo sal de norbixina, dissolvidos em soluções fortemente alcalinas. Esses corantes são geralmente comercializados em concentrações que variam de 0,5% a 4% de norbixato;
- **Soluções lipossolúveis** – a bixina e a norbixina são os principais pigmentos desse tipo de corante. Nesse grupo estão contidos também alguns produtos de degradação (carotenóides de menor peso molecular) resultantes do aquecimento prolongado da bixina ou da norbixina durante a produção do corante. Esses processos conferem ao corante final uma maior estabilidade à luz e ao calor. Os corantes lipossolúveis são geralmente comercializados em concentrações inferiores a 1% de bixina ou norbixina;
- **Suspensões lipossolúveis** – são suspensões microcristalinas de bixina ou norbixina em óleo vegetal. Esse tipo de corante pode apresentar concentrações superiores a 5% do carotenóide;
- **Suspensões lipossolúveis ou hidrossolúveis** – são constituídas por uma mistura dos pigmentos do urucum com emulsificantes e água ou óleo. São geralmente comercializadas em concentrações inferiores a 3% do princípio ativo;
- **Corantes hidrossolúvel em pó** – obtidos a partir do sal de norbixina desidratados, esses corantes se caracterizam por concentração de norbixato que podem variar de 1% a valores superiores a 20%;

- **Corante lipossolúvel em pó** – esse tipo de corante pode conter tanto a bixina como a norbixina, dependendo do processo de fabricação. As propriedades de ambos os pigmentos são similares e podem ser encontrados em concentrações superiores a 20% do princípio ativo;
- **Corantes microencapsulados** – a encapsulação dos corantes de urucum aumentam muito seu espectro de utilização, podendo conferir ao corante uma maior estabilidade a diferentes pHs e a fatores como o oxigênio e a luz;

Além dessas formulações, os corantes de urucum são comercializados em misturas com outros pigmentos naturais. Um exemplo disso são as formulações com os pigmentos da cúrcuma (*Curcuma longa* L.), muito importante para as indústrias de massas.

2. As tecnologias para a obtenção dos corantes de urucum

O fato de o material corante ficar localizado na superfície da semente do urucum, eliminando a necessidade de moagem, facilita muito a extração do pigmento. Existem na literatura sistemas de extração mecânica, baseados em técnicas simples que promovem a raspagem ou atrito entre os grãos, visando a separação da camada externa (GUIMARÃES *et al.*, 1989). Contudo, os processos conhecidos ainda são muito rudimentares, resultando em baixos rendimentos ocasionados principalmente pela forma das sementes, que apresentam em sua superfície reentrâncias de difícil acesso mecânico.

Outros processos podem ser encontrados na literatura, alguns com pouca utilização pela indústria, como a extração por meio de microrganismos produtores de celulase, que são capazes de degradar a parede celular das sementes, onde se encontra o pigmento e facilitar sua liberação em meio aquoso (PINEDA & CALDERÓN, 2003). Outros apresentam como inconveniente a toxicidade do solvente utilizado, como a acetona, o diclorometano e o éter de petróleo (PRESTON e RICHARD, 1980), restringindo seu uso em alimentos e medicamentos. Outros têm como empecilho o alto custo de produção, como a extração com fluídos supercríticos (SILVA, 1999).

2.1 Produção do colorífico

O colorífico ou colorau é o produto derivado do urucum mais utilizado na culinária brasileira. Ele é descrito como um produto constituído pela mistura de fubá ou farinha de mandioca com urucum em pó ou extrato oleoso de urucum, adicionado ou não de sal e de óleos comestíveis. A literatura descreve a obtenção do colorífico por diferentes processos que vão desde técnicas rudimentares, como a pilagem, às tecnologias industriais mais complexas, como a extração do corante das sementes de urucum e sua mistura à farinha de milho. A produção do colorífico pode envolver ou não a moagem das sementes e sua participação no produto final. Os processos de produção do colorau ou colorífico estão descritos em detalhes por CARVALHO (2010).

2.2 Extração dos pigmentos de urucum com óleo vegetal.

Uma das primeiras formas de corante de urucum utilizada na culinária doméstica foi a imersão dos grãos em óleo comestível. Algumas sementes de urucum eram adicionadas ao óleo vegetal e aquecidas por algum tempo para que o pigmento, lipossolúvel, migrasse para o óleo. Esse extrato era esfriado e envasado em garrafas para o uso no preparo de alimentos.

Esse processo foi adaptado industrialmente para a obtenção do corante de urucum em óleo. Atualmente algumas tecnologias são utilizadas para a obtenção desse tipo de produto. Entre essas tecnologias, a mais simples é a extração direta dos pigmentos das sementes de urucum com óleo vegetal. Outros processos envolvem a dissolução, em óleo vegetal, de corantes de urucum obtidos por outras tecnologias, como a extração com etanol ou precipitação da norbixina².

A Figura 1 apresenta o fluxograma da obtenção do corante com a extração com óleo vegetal. Nesse tipo de processo as sementes de urucum e óleo vegetal são adicionadas em um extrator. A mistura é aquecida e agitada para a transferência dos pigmentos dos grãos para o óleo. Após a extração, as sementes são separadas por peneiragem e o extrato é encaminhado para aquecimento a uma temperatura superior a 110°C. Após o aquecimento o óleo com o pigmento é resfriado, filtrado, embalado e comercializado.

Uma das variantes dessa metodologia inclui o uso do etanol como coadjuvante da tecnologia de extração com óleo (veja detalhe tracejado na Figura 1). O etanol

² Esses processos estão descritos a seguir.

misturado ao óleo favorece a extração dos pigmentos das sementes porque, além de favorecer a dissolução de materiais que prendem o pigmento ao grão, diminui a densidade do óleo. O etanol utilizado no processo pode ser recuperado durante o aquecimento do óleo, para isso basta um condensador acoplado ao tacho de aquecimento. A utilização do etanol também permite obter corantes com maior concentração de pigmentos.

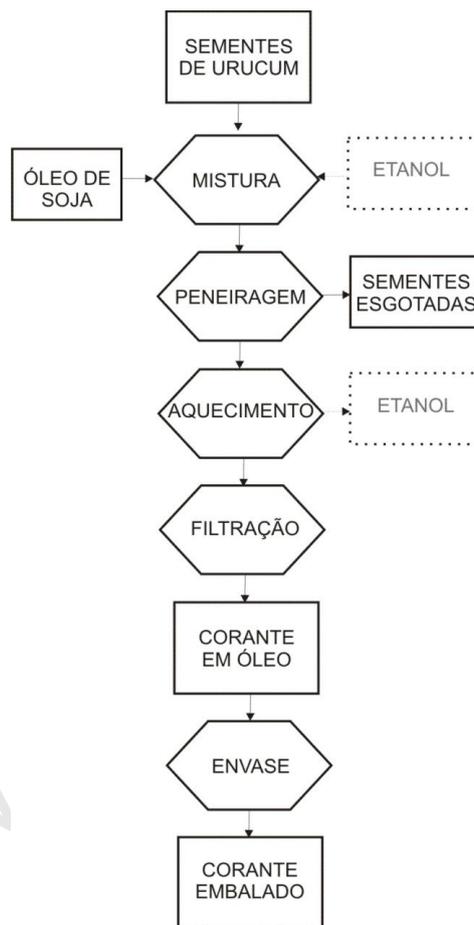


FIGURA 1. Fluxograma de extração do corante de urucum com óleo vegetal.

Os corantes de urucum dissolvidos em óleo vegetal apresentam como característica, uma baixa concentração de bixina ou norbixina (geralmente inferiores a 1%) e uma alta concentração de produtos de degradação da bixina (ou da norbixina), com menor massa molecular e maior estabilidade. Esses produtos de degradação conferem ao corante uma tonalidade mais amarela, com espectros de absorção que apresentam máximos a comprimentos de onda próximos a 400nm.

2.3 Extração dos corantes de urucum com etanol.

O etanol tem a propriedade de solubilizar parte do material resinoso que participa da aderência dos pigmentos aos grãos. A solubilização desse material permite a extração dos pigmentos das sementes.

O fluxograma do processo de extração do corante de urucum com etanol está apresentado na Figura 2. Nele as sementes de urucum são misturadas com etanol em um agitador para a liberação dos pigmentos. A mistura é peneirada para a separação dos grãos, que retornam ao processo de extração e o extrato é encaminhado para a filtração. A torta resultante da filtração é seca em secador de bandejas, moída e envasada para a comercialização.

Os corantes obtidos com essa tecnologia apresentam alta concentração de bixina, atingindo valores superiores a 30%, dependendo diretamente da qualidade da semente. O pigmento predominante é a *cis*-bixina que apresenta uma menor solubilidade em óleo que sua forma *trans*.

2.4 Extração dos pigmentos de urucum com soluções alcalinas (Norbixato e Norbixina).

Um dos processos mais utilizado para a extração dos pigmentos das sementes de urucum é a extração com soluções alcalinas. Esse tipo de solução converte a bixina (na forma de éster) em um sal de um diácido (norbixato), possibilitando sua solubilidade em água (Figura 3).

Esta conversão não é imediata e pode ser controlada pelas condições de extração e pela concentração de álcali da solução. Esse controle permite que o processo de extração realize preferencialmente a remoção dos pigmentos das sementes, sem que ocorra a conversão total da bixina à norbixina. O corante resultante dessa tecnologia contém principalmente bixina com resíduo significativo de norbixina. Esse processo tem sido utilizado para a produção de uma massa corante que é processada posteriormente em diferentes formulações de corantes de urucum.

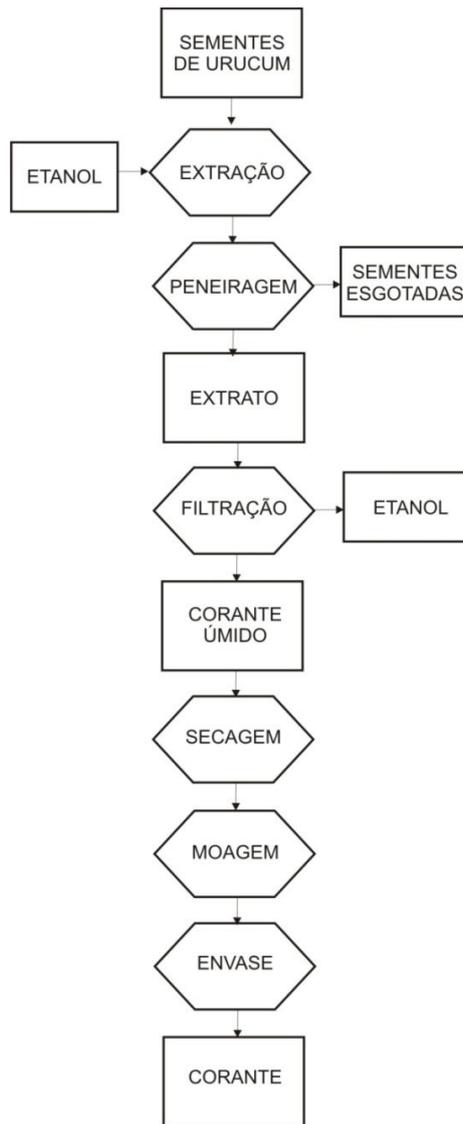


FIGURA 2. Processo de extração dos pigmentos de sementes de urucum com etanol.

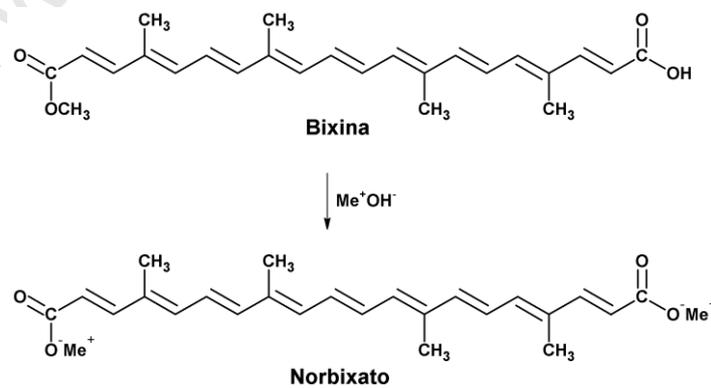


FIGURA 3. Reação proposta para a conversão da bixina para norbixato; Me = K^+ ou Na^+ .

A Figura 4 apresenta o fluxograma de extração dos pigmentos das sementes de urucum com soluções alcalinas. Nele as sementes de urucum são colocadas em um extrator contendo solução de NaOH ou KOH. A mistura é agitada por um período e transferida para uma peneira para a separação dos grãos. O extrato é encaminhado para um tanque de recepção e as sementes retornam para novo processo de extração. Os extratos contidos no tanque de recepção são aquecidos para a conversão completa da bixina em sal de norbixina. Após resfriamento o extrato é filtrado e encaminhado para um tanque para padronização e envase.

Os corantes obtidos por esse tipo de processo são totalmente solúveis em soluções aquosas alcalinas e são formados predominantemente por sal de norbixina.

A acidificação do extrato alcalino e urucum promove a transformação do norbixato em norbixina, conforme apresentado na Figura 5. A norbixina formada não é solúvel em água e precipita. O corante precipitado pode ser separado por filtração. Esse processo é muito utilizado pela indústria que, a partir da norbixina em pasta ou em pó, podem formular diversos tipos de corantes.

A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo de produção de norbixina. O início do processo é semelhante ao descrito para a produção de norbixato, com o pigmento das sementes de urucum sendo extraídos com soluções de NaOH ou KOH. Os grãos são separados por uma peneira e o extrato é aquecido para a completa conversão da bixina em norbixato. O extrato é filtrado e enviado para um tanque de reação. A adição de ácido ao tanque promove a diminuição do pH do extrato para valores inferior a 6. Nesse pH o norbixato é convertido a norbixina e precipita. O material precipitado é separado por decantação e filtragem. A massa corante resultante pode ser armazenada sob refrigeração ou seca em secadores de bandeja.

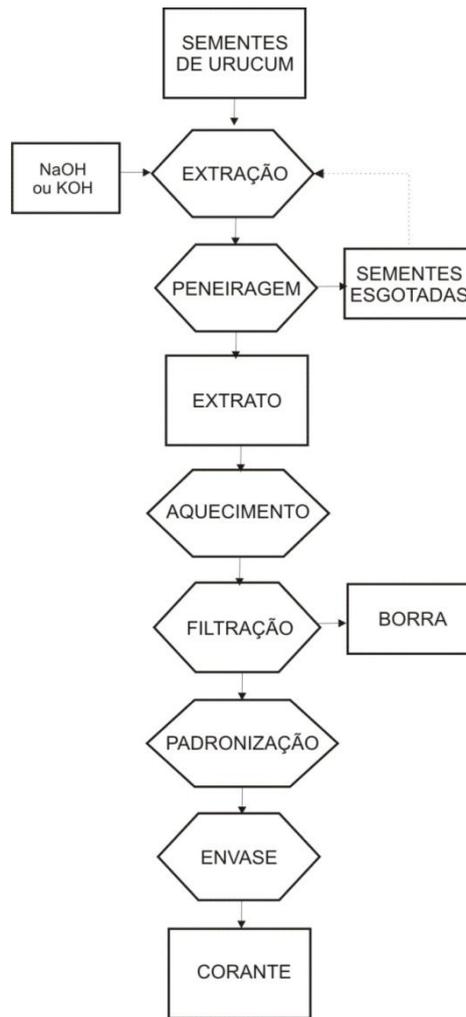


FIGURA 4. Processo de extração dos pigmentos de sementes de urucum com soluções alcalinas.

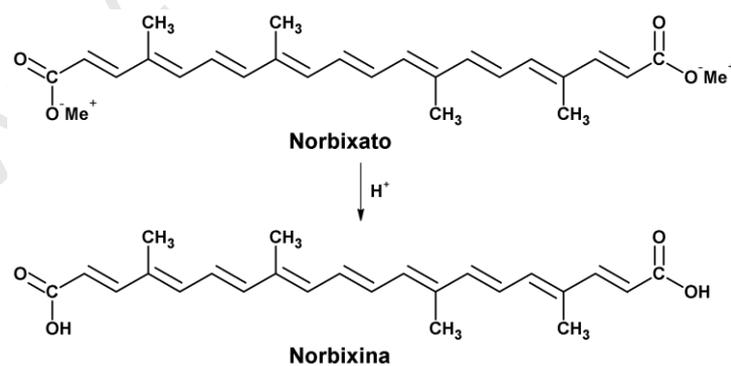


FIGURA 5. Reação proposta para a conversão do norbixato para norbixina.

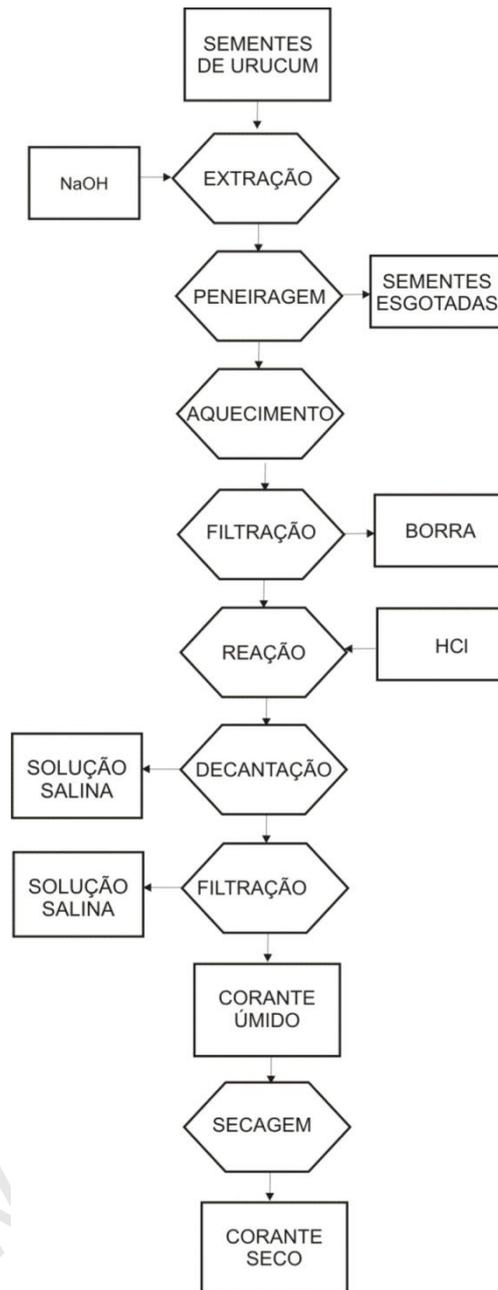


FIGURA 6. Fluxograma do processo de produção de norbixina.

2.5 Extração dos pigmentos de urucum com água.

A característica sazonal do urucum implica em produções concentradas em certas épocas do ano, e o armazenamento das sementes para a comercialização durante todo o ano é limitado pela degradação sofrida pelo pigmento. Com isso em vista, alguns estudos buscam tecnologias que possam realizar a extração dos pigmentos das sementes de urucum, que sejam de fácil operação e que possam ser instaladas próximas às zonas produtoras de semente (GUIMARÃES et al., 1989;

CANTO et al., 1991; CARVALHO, 2010). O produto dessas tecnologias, um corante semiprocessado e concentrado, é destinado às indústrias de corantes, substituindo o comércio de sementes *in natura*, facilitando o armazenamento, o transporte e a comercialização.

CARVALHO (2008) desenvolveu uma tecnologia de extração do corante de urucum utilizando apenas água como veículo de extração. Esse tipo de processo apresenta como vantagem: a não alteração das características físico-químicas dos pigmentos extraídos, enviando às indústrias de corantes o mesmo pigmento presente nas sementes de urucum (cis-bixina); um processo simples e seguro; a geração de resíduo de baixo impacto ambiental e a facilidade de armazenamento e o transporte dos pigmentos até as indústrias de corantes, eliminando para essas indústrias o problema do resíduo industrial representado pelas sementes esgotadas.

A Figura 7 apresenta o fluxograma básico para a extração do corante de urucum com água. Nele, as sementes são pesadas e enviadas ao sistema de extração e a água aquecida é adicionada. O sistema de extração deve promover o atrito entre as sementes, o que consiste no principal mecanismo de liberação do pigmento. Após a extração, as sementes são separadas do extrato com o auxílio de uma peneira e retornam ao sistema de extração. O processo é repetido até a extração da maior parte dos pigmentos presentes (>90%). Os extratos são combinados e os pigmentos são separados por centrifugação (ou filtração). A massa resultante é seca em secadores de bandeja ou refrigerada para a comercialização. O armazenamento do corante deve ser feito em sistemas refrigerados (<10°C) e ao abrigo da luz.

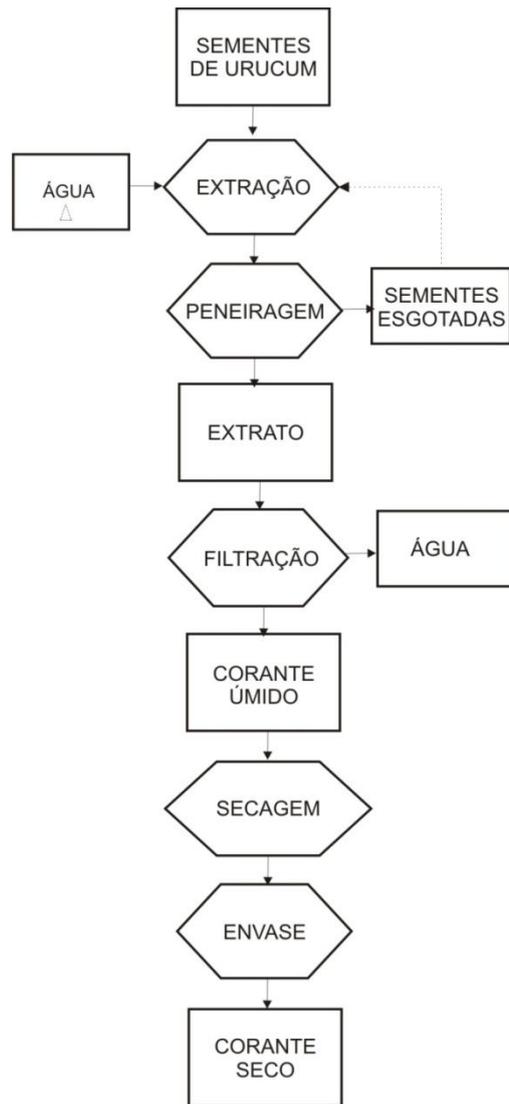


FIGURA 7. Fluxograma de extração dos pigmentos de urucum com água.

3. Referências bibliográficas

CANTO, W. L.; DE OLIVEIRA, V. P.; CARVALHO, P. R. N.; GERMER, S. P. M. Produção e Mercado de Urucum no Brasil, In: **Estudos Econômicos – Alimentos Processados**. n. 28, 1991, 65p.

CARVALHO, P. R. N. Pré-processamento de sementes de urucum com elevado teor de lipídeos. Relatório de projeto. FAPESP, 2008, 71p.

CARVALHO, P. R. N. Produção do colorífico. In: 2ª Reunião Nacional da Cadeia Produtiva do Urucum. Campinas, SP. Palestras e Resumos. Instituto Agrônomo e Instituto de Tecnologia de Alimentos. 2010. CD.

FREIRE, J. Ligeiras informações sobre a cultura do urucum. **Boletim do Ministério da Agricultura**. Rio de Janeiro. v. 25, n. 10/12, p.141-152, 1936.

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.; 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.

PINEDA, J.E.D.; CALDERÓN, L.S. Planta piloto para obtener colorante de la semilla del achiote (*Bixa orellana*). **Revista Universidad EAFIT**, Colombia, v. 39, n. 131, p. 8-22, 2003.

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

SILVA, G. F. Extração de pigmentos de urucum com CO₂ supercrítico. Tese para obtenção do título de Doutor. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 1999, 221p.