



PRODUTOS DO URUCUM – CARACTERÍSTICAS E TECNOLOGIA DE OBTENÇÃO

PAULO R. N. CARVALHO¹

1. INTRODUÇÃO

O urucum (*Bixa orellana* L) é um arbusto que pode alcançar até 6 metros de altura. Seus frutos são capsulas geralmente pilosas, ovoides e bicarpelar que apresentam coloração que podem variar do verde ao vermelho, passando por diversos tons de amarelo. Essas cápsulas, também conhecidas como cachopas, contêm em seu interior sementes que podem variar de menos de 30 a mais de 45 unidades. Essas sementes, que pesam em média 30mg, apresentam em sua superfície um arilo (pericarpo) cuja massa representa cerca de 10% da massa da semente. Esse arilo é formado por várias substâncias e a mais conhecida é a bixina, um pigmento pertencente à classe dos carotenoides. Além dos pigmentos que representam cerca de 30% da massa do arilo, as sementes de urucum também apresentam várias outras substâncias de grande interesse e que têm sido muito pouco exploradas, como: proteínas, carboidratos, ceras, esteróis, terpenos, tocotrienóis, etc.

Os carotenoides do urucum são formados principalmente pela bixina que tem como singularidade apresentar-se naturalmente na forma cis. A bixina representa cerca de 80% dos pigmentos presentes nas sementes de urucum e está acompanhada de uma série de outros carotenoides em concentrações geralmente inferiores a 1%. Entre esses carotenoides está a norbixina que geralmente é referida como um derivado desesterificado da bixina e muito importante na industrialização do urucum.

Entre as outras substâncias presentes nas sementes de urucum destacam-se os terpenos e os tocotrienóis. Entre os terpenos presentes nas sementes de urucum, o geraniogeraniol, um diterpeno de cadeia linear, pode chegar a uma concentração superior a 2% em massa da semente. Outros mono e sesquiterpenos também estão presentes em menor concentração e podem explicar muitas das funções atribuídas às sementes de urucum. Os tocotrienóis são substâncias de natureza isoprênica, com forte atividade antioxidante e que pertencem ao grupo de substâncias com atividade vitamínica E. Os tocotrienóis presentes nas sementes de urucum são formados predominantemente pelas isoformas γ e δ -tocotrienol, com essa última representando aproximadamente 90% das isoformas presentes. Essa é uma excelente característica, pois é a forma que apresenta a maior atividade antioxidante.

2. A SEMENTE DE URUCUM

Os grãos de urucum podem apresentar diferentes tamanhos, formatos e coloração. O tamanho das sementes pode estar relacionado com a variedade da planta, com o período de coleta e com a umidade. Geralmente as dimensões dos grãos fica entre 2 a 5 mm de largura e 4 a 6 cm de comprimento. Os grãos de urucum podem apresentar reentrâncias de diferentes profundidades que influenciam diretamente nos processos de extração de pigmentos. A umidade e o período de coleta podem influenciar no formato do grão após o beneficiamento. Os grãos de urucum também podem apresentar diferentes colorações, que pode ter como causa o teor de umidade, lipídios e composição de carotenóides.

A maior parte das substâncias de interesse do urucum está concentrada no arilo que recobre os grãos. A Tabela 1 apresenta a composição centesimal da semente e do arilo (pericarpo).

¹ Pesquisador Científico – Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL. carvalho@ital.sp.gov.br



TABELA 1. Composição centesimal média do arilo e da semente (sem arilo) do urucum.

Composição (g/100g)	Semente ⁽¹⁾	Arilo
Umidade	9,8	3,5
Cinzas	4,6	2,0
Proteína bruta (%N x 6,25)	10,8	2,5
Extrato etéreo	4,8	30,0
Carboidratos totais	70,0	32,0
Carotenóides totais ⁽²⁾	-	30,0

⁽¹⁾ Semente sem o arilo; ⁽²⁾ Expressos como bixina.

3. A BIXINA E A NORBIXINA

Além da bixina (metil, hidrogênio 9'-cis-6,6'- diapocaroteno-6'-metanoato-6-oico) que representa a maior parte dos carotenóides presentes nas sementes de urucum, vários outros carotenóides estão presentes em pequenas concentrações, entre os quais a norbixina (9'-cis-6,6'-diapocaroteno-6,6'-ácido dióico) (PRESTON & RICKARD, 1980). A norbixina torna-se importante por ser uma das formas comerciais dos corantes produzidos a partir a sementes de urucum e por isso a norbixina é geralmente é associada ao produto de saponificação da bixina.

A bixina foi o primeiro carotenóide a ser apresentado com isomerismo geométrico (GIRIDHAR et al, 2014). A maioria dos carotenóides é encontrada naturalmente na configuração *trans* por esta ser a configuração mais estável. A Bixina possui nove duplas ligações e teoricamente poderia ter 512 isômeros geométricos, enquanto a norbixina por causa de sua simetria (estrutura similar em ambos os lados da molécula) poderia ter 272 isômeros. Contudo, impedimentos estéricos só possibilitam a presença de 32 isômeros para a bixina e 20 isômeros para a norbixina. A isomeria geométrica pode alterar as propriedades de algumas moléculas. O isômero *all-trans*-bixina é mais estável e apresenta cor vermelha e solubilidade em óleo vegetal. O isômero 9'-*cis*-bixina é pouco solúvel em óleo vegetal e apresenta cor alaranjada. A 9'-*cis*-norbixina é solúvel em soluções alcalinas nas quais apresenta uma cor alaranjada intensa (SCOTTER, 2009).

4. PRODUTOS DAS SEMENTES DE URUCUM

Os indígenas extraíam os pigmentos das sementes de urucum por maceração dos grão com água e o corante obtido por esse processo era usado para coloração de suas vestimentas, armas, enfeites e o próprio corpo. Com a entrada da civilização o corante de urucum começou a ser comercializado na forma do que era chamado de “pães de urucum”. Uma massa extraída com água, comercializada envolta em folhas de bananeiras (FREIRE, 1936). Logo o urucum começou a ser comercializado na forma pó, denominado colorau, nome que teve como origem uma especiaria portuguesa de coloração similar feita a partir de pimentão vermelho moído.

4.1 O colorau

O colorífico ou colorau é o produto derivado do urucum mais utilizado na culinária brasileira. Ele é descrito como um condimento 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 colorau por processos que vão desde técnicas rudimentares como a pilagem até tecnologias industriais que utilizam os pigmentos já



extraídos das sementes misturados à farinhas de milho, mandioca ou de trigo. A produção de colorífico pode envolver a moagem da semente e sua participação no produto final.

4.2 Os corantes de urucum

As tecnologias de produção de corantes de urucum têm evoluído constantemente permitindo disponibilizar corantes com maior concentração de pigmentos, menor custo e principalmente em formulações com diferentes solubilidades e tonalidades. Os corantes de urucum podem ser classificados segundo algumas de suas características como: hidrossolúvel (em soluções alcalinas), lipossolúvel, suspensões e na forma líquida ou em pó.

Os corantes considerados hidrossolúveis são geralmente solúvel em soluções alcalinas e são constituídos pelos sais sódico ou potássico da norbixina. Os principais pigmentos dos corantes lipossolúveis são a bixina ou a norbixina. Nesses tipos de corantes estão presentes também produtos de degradação formados por carotenóides de menor peso molecular resultado do aquecimento durante o processo de produção. Corantes lipossolúveis em concentrações superiores a 0,5% são geralmente formados por suspensões coloidais dos pigmentos bixina ou norbixina em óleo vegetal. São encontrados também suspensões de pigmentos com emulsificantes em água ou óleo.

Os corantes em pó, são formados principalmente pela desidratação de uma massa corante de norbixina ou pela encapsulação da bixina ou norbixina em matrizes como gomas, gelatinas etc.

O fato de o material corante ficar localizado na superfície dos grãos facilita todos os processos de produção de corantes de urucum. A literatura cita tecnologias que promovem a raspagem ou atrito entre os grãos visando a separação mecânica dos pigmentos (GUIMARÃES et al., 1989). Esses processos apresentam baixo rendimento ocasionado pelas reentrâncias das sementes que dificultam o acesso mecânico. A extração dos pigmentos por fluídos pressurizados tem sido bastante estudada (CANTO et al., 1991; SILVA, G.F., 1999; MELO et al., 2009), mas ainda é limitada pelos altos custos de investimentos para a implantação desta tecnologia. A extração com óleo vegetal também tem sido apresentada na literatura (CANTO et al., 1991).

Algumas tecnologias utilizam solventes orgânicos como meio de extração como a acetona, diclorometano e éter de petróleo (PRESTON & RICHARD, 1980). Contudo esses solventes tem evidentes restrições para o uso em alimentos e medicamentos. O etanol tem sido empregado com sucesso na extração dos pigmentos de urucum e, em alguns casos, são utilizados como coadjuvante para a obtenção de corantes lipossolúveis de alta concentração. (CANTO et al., 1991) apresenta a extração dos pigmentos do urucum com etanol.

A tecnologia industrial mais empregada para a extração de corantes em sementes de urucum utiliza como solvente, soluções alcalinas de KOH ou NaOH em concentrações que variam de 1 a 5%, geralmente em contracorrente. Esses processos podem gerar um corante “hidrossolúvel” como produto final ou uma massa com alta concentração de pigmentos destinada à formulação de diferentes tipos de corantes. O principal pigmento dessa massa pode ser a bixina ou a norbixina ou uma mistura de ambas e é função direta das condições de extração. A bixina em contato com soluções aquosas de NaOH ou KOH sofre hidrólise das funções ácida e éster, formando um sal solúvel em soluções alcalinas. Esse sal quando reage com ácido resulta na hidrogenação das extremidades da molécula dando origem à norbixina.



4.3 Outros produtos obtidos das sementes de urucum.

Além dos pigmentos, as sementes de urucum tem mostrado ser fonte de outras substâncias de grande interesse para as indústrias de fármacos e cosméticos. Essas substâncias podem vir a explicar parte das várias propriedades farmacológicas atribuídas às sementes de urucum como: antiinflamatório, expectorante, febrífugo, cicatrizante e repelente de inseto, entre outras (VILAR, 2014). Recentemente produtos do urucum têm chegado aos consumidores na forma de pomadas cicatrizantes, suplementos nutricionais e repelentes de insetos.

As sementes de urucum contêm uma série de outras substâncias como óleo, fitosteróis, alcoóis graxos, ceras, terpenos, vitaminas, etc. Os terpenóides das sementes de urucum foram objetos de vários trabalhos. Entre os terpenos destaca-se o geranilgeraniol (all trans-3, 7, 11, 15-tetrametilhexadecatetra-2, 6, 10, 14-em-1-ol) com uma concentração de aproximadamente 57% do oleresina ou 1% da massa seca das sementes (JONDIKO & PATTENDEN, 1989). Os autores citam ainda a presença de farnesilacetona, geranilgeranil formato e geranilgeranil octadecanoato. GALINDO-CUSPINERA et al (2002) analisando compostos voláteis em dois corantes de urucum em óleo, obtidos de fontes comerciais, encontraram altas concentrações de monoterpênicos como a predominância de α -pineno e β -pineno e do sesquiterpeno β -humuleno. GIORGI et al (2013) analisando esses mesmos compostos em sementes de urucum identificaram ainda a presença de *cis*-ocimeno, γ -elemeno, D-germacreno como terpenóides predominantes.

Pesquisadores lançaram recentemente uma linha de pomadas cicatrizantes feitas a partir de extratos de sementes de urucum. Segundo os pesquisadores os resultados foram similares a medicamentos à base de corticoides com a vantagem de não apresentar contraindicações.

Estudos recentes indicaram que o geranilgeraniol pode apresentar efeitos cicatrizantes e analgésicos além de existir uma vasta literatura de seu uso como coadjuvante no tratamento de diversos tipos de câncer (MYERS et al.,1997; BURKE et al.,1997; VIRTATEN et al., 2002; ESPINDOLA, 2005; FISHER et al., 1999; VASCONCELOS et al., 2004; McGUIRE & SEBTI, 1997).

As sementes de urucum também apresenta uma das formas da vitamina E em elevadas concentrações, podendo chegar a 1% de sua massa. Essas substâncias têm sido comercializadas como suplemento nutricional sendo associado a propriedades neuroprotetivas anticâncer e redutora de colesterol (SEM et al., 2007).

Recentemente foi separada das sementes de urucum uma fração que apresenta elevada atividade repelente. Essa fração, em concentrações de 10%, apresentou um efeito repelente de aproximadamente 4 horas contra mosquitos como os *Aedes aegypti*, *Anopheles albitarsis* e *Culex quinquefasciatus*, além de segurança de uso, não induzindo a processos de irritação e sensibilização cutânea, podendo ser considerada “dermatologicamente testada”.

Todas essas substâncias têm sido obtidas a partir de uma fração lipídica separadas das sementes de urucum nos processos de extração de corante com soluções alcalinas. Essa fração lipídica, conhecida no mercado como “óleo de urucum” pode ser separada do extrato corante por decantação e fracionada em equipamentos específicos que permitem a obtenção de cada uma dessas substâncias.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BURKE, Y. D.; STARK, M. J.; ROACH, S. L.; SEN, S. E.; CROWELL, P. L.; Inhibition of Pancreatic cancer Growth by the Dietary Isoprenoids Farnesol and Geraniol. **Lipids**, v. 32, n. 2, p.151-156, 1997.
- 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.
- ESPINDOLA, R. M.; MAZZANTINI, R. P.; ONG, T.P.; CONTI, A.; HEIDOR, R.; MORENO, F. S. Geranylgeraniol and β -ionone inhibit hepatic preneoplastic lesions, cell proliferation, total plasma cholesterol and DNA damage during the initial phases of hepatocarcinogenesis, but only former inhibits NF- κ B activation. **Carcinogenesis**, v. 26, n. 6, p. 1091-1099, 2005.
- FISHER, J. E.; ROGER, M. J.; HALASY, J. M.; LUCKMAN, S. P.; HUGHES, D. E.; MASARACHA, P. J.; WESOLOWSKI, G.; RUSSEL, R. G. G.; RODAN, G. A.; RESZKA, A. A. Alendronate mechanism of action: geranylgeraniol, an intermediate in the mevalonate pathway, prevents inhibition of osteoclast formation, bone resorption and kinase activation in vitro. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 96, p. 133-138, 1999.
- 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.
- GALINDO-CUSPINERA, V.; LUBRAN, M. B.; RANKIN, S. A. Comparison of volatile compounds in water- and oil-soluble annatto (*Bixa orellana* L.) extracts. **J. Agric. Food Chem.** v. 50, p. 2010-2015, 2002.
- GIORGI, A.; DE MARINIS, P.; GRANELLI, G.; CHIESA, L. M.; PANSERI, S. Secondary metabolite profile, antioxidant capacity and mosquito repellent activity of *Bixa orellana* from brazilian amazon region. **J. Chemistry**. 2013. 10p.
- GIRIDHAR, P.; VENUGOPALAN, A.; PARIMALAN, R. A review on annatto dye extration, analysis and processing – A food technology perspective. **J. Scientif. Research Reports**. v. 3, n. 2, p. 327 – 348, 2014
- GUIMARÃES, I.S.; BARBOSA, A.L.S.; MASSARANI, G. Nota sobre a produção de concentrado de bixina em leite de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v.12, n.2, p.22-23, 1989.
- JONDIKO, I. J.; PATTENDEN, G. Terpenoids and an apocarotenoid from seeds of *Bixa orellana*. **Phytochem.**, v.28, p.3159-3162, 1989.
- MCGUIRE, T. F.; SEBTI, S. M. Geranylgeraniolpotentiates lovastatin inhibition of oncogenic H-Ras processing and signaling while preventing cytotoxicity. **Oncogene**, v. 14, p. 305-312, 1997.
- MELO, S. A. B. V.; COSTA, G. M. N.; VIANA, A. C. C.; PESSOA, F. L. P. Solid pure component property effects on modeling upper crossover pressure for supercritical fluid process synthesis: A case study for the separation of Annatto pigments using SC-CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**. V. 49, p. 1-8, 2009.
- MYERS, C. E; TREPEL, J.; SAUSVILLE, E.; SAMID, D.; MILLER, A.; CURT, G. Monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes as cancer therapy. **US Patent** N° 5.602.184, 1997.
- PRESTON, H. D.; RICKARD, M. D. Extraction and Chemistry on annatto. **Food Chemistry**, v.5, p.47-56, 1980.
- SCOTTER, M. The Chemistry and analysis of annatto food colouring: a review. **Food Additives and contaminants**. V.26 , n.8, p.1123-1145, 2009
- SEM, C. K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienos in health and disease. The other half of the natural vitamin E family. **Molecular Aspects of Medicine**. v. 28, p. 692 – 728, 2007.
- 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.
- VASCONCELLOS, D. V.; DUARTE, M. E. L.; MAIA, R. C. Efeito antitumoral dos bifosfonatos: Uma Nova Perspectiva Terapeutica. **Ver. Bras. Cancerologia**, v. 50, n. 1, p. 45-54, 2004.
- VILAR, D. R.; VILAR, M. S. A.; LIMA e MOURA, T. F. A. L.; RAFFIN. F. N.; OLIVEIRA, M. R.; FRANCO, C. F. O.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; DINIZ, M. F. F. M.; BARBOSA-FILHO, J. M. Traditional Uses, Chemical Constituents, and Biological Activities of *Bixa orellana* L.: A Review. **The Scientific World Journal**. v. 2014, ID 857292, 11p.
- VIRTATEN, S.S.; VÄÄNÄNEN, K.; HÄRKÖNEN, P. L.; LAKKAKORPI, P.T. Alendronate Inhibits Invasion of PC-3 Prostate Cancer Cells by Affecting the Mevalonate Pathway. **Cancer Research**. v. 62, p. 2708-2714, 2002.