



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ERIKA MILENE PINTO DE SOUSA

ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CORANTE  
DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) APLICADO EM COSMÉTICOS.

BELEM  
2010

ERIKA MILENE PINTO DE SOUSA

ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CORANTE  
DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) APLICADO EM COSMÉTICOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

BELÉM

2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

**Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química**

---

Sousa, Erika Milene Pinto de

Estudo da estabilidade do corante de urucum (*Bixa orellana* L.) aplicado em cosméticos / Erika Milene Pinto de Sousa; orientador, Lênio José Guerreiro de Faria - Belém, 2010.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

1. Corantes 2. Urucum 3. Extração por solventes I. Título

CDD 22. ed. 667.29

---

ERIKA MILENE PINTO DE SOUSA

ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CORANTE  
DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) APLICADO EM COSMÉTICOS.

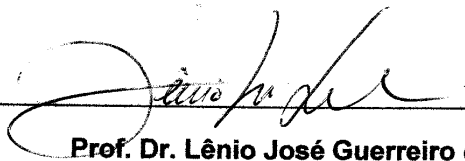
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

DATA DA AVALIAÇÃO: 19 / 05 / 10

CONCEITO: EXCELENTE

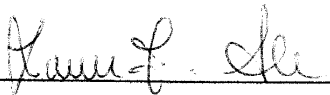
**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria**  
FEQ/ITEC/UFPA - Orientador



**Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil**  
FEQ/ITEC/UFPA - Membro



**Dra. Laura Figueiredo Abreu**  
Embrapa Amazônia Oriental - Membro

Aos meus pais, pela educação;  
Aos meus irmãos e amigos.

Erika Sousa

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por ter abençoado esta jornada com força, inspiração e coragem, elementos essenciais para que eu tivesse a persistência, determinação e capacidade para poder concluir este curso de pós-graduação.

A meus pais por todo amor, apoio, confiança, carinho, paciência, incentivo, compreensão e principalmente por acreditar nos meus objetivos.

Ao professor Dr. Lênio José Guerreiro de Faria pelo profissionalismo, compromisso de orientação, confiança e pela amizade durante a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Pará, pela oportunidade dada a mim de fazer este curso e pela cessão das instalações para a execução deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - PPEQ da Universidade Federal do Pará - UFPA pelo conhecimento adquirido.

À banca examinadora, pela avaliação e correção deste trabalho.

À Dra. Marli Costa Poltronieri, da Embrapa Amazônia Oriental, que gentilmente cedeu as amostras de urucum, cujas sementes foram utilizadas neste trabalho.

Aos meus amigos Carlos Alexandre Moreira, Clairon Lima, Daniela Lira, Rosilene Costa e Simone Aranha, pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao Sr. Ferdinando Cardoso Nascimento pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao estagiário Gilmar Nascimento Neves pelo auxílio durante os experimentos e análises.

Aos colegas do laboratório de Engenharia de Produtos Naturais - LEPRON pela cooperação durante a realização deste trabalho.

A FAPESPA, pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a continuidade deste trabalho.

A todos que sempre acreditaram e apoiaram meus objetivos e me ajudaram a trilhar de maneira correta e responsável um caminho na vida.

Muito Obrigada!

“Você não pode ensinar nada a um homem; você pode apenas ajudá-lo a encontrar a resposta dentro de si mesmo.”

Galileu Galilei.

## RESUMO

Realiza-se a extração do corante de grãos de urucum (*Bixa orellana* L.) utilizando-se um extrator por solvente, com agitação e refluxo em escala de laboratório, construído em aço inoxidável e com camisa para circulação de água aquecida. A análise do processo toma por base um experimento fatorial completo, em dois níveis e com adição de pontos centrais, empregando a temperatura de extração e a relação carga de grãos/solvente (etanol) como variáveis de entrada, e o rendimento em corante total e teor de bixina no produto final, como respostas. Os dados são analisados com auxílio do aplicativo Statistica 7.0. (StatSoft USA). Quantifica-se a influência das variáveis operacionais de entrada e suas combinações nas respostas e identificam-se os níveis que as maximiza simultaneamente. Verifica-se que o rendimento em corantes totais pode ser estimado por um modelo de primeira ordem, em função das variáveis de entrada estatisticamente significativas. Para o nível de significância adotado o teor de bixina não é estatisticamente afetado. Avalia-se a estabilidade da cor do corante de urucum em pó aplicado em cremes de tratamento capilar expostos em câmaras com luzes fluorescentes de diferentes intensidades luminosas. A foto-degradação da coloração foi evidente e medida em colorímetro tristímulo, sistema CIE L\*a\*b\*, constatando-se a necessidade de se utilizar inibidores (antioxidantes) para a preservação da cor original.

Palavras-chave: Corantes naturais, *Bixa orellana* L., Extração, Experimento fatorial completo, Estabilidade.



## ABSTRACT

Held to extract dye from annatto seeds (*Bixa orellana* L.) using an extractor solvent, with agitation and reflux on a laboratory scale, built in stainless steel and shirt for circulation of heated water. The analysis process builds on a full factorial experiment on two levels and with the addition of central points, using the extraction temperature and load ratio of grain / solvent (ethanol) as input variables, and the total yield and dye content bixin in the final product, as answers. The data are analyzed with the aid of the Statistica 7.0. (StatSoft USA). Quantifies the influence of the operating variables of entry and their combinations in the answers and identifies the level that maximizes both. It appears that the yield in total coloring can be estimated by a model of first order, depending on the input variables statistically significant. For the level of significance was the level of bixin is not statistically affected. We analyze the stability of the color of the dye annatto powder applied in creams hair care set out in chambers with fluorescent lights of different light intensities. The photo-degradation of color was evident and as tristimulus colorimeter, CIE L\*a\*b\* system, noting the need to use inhibitors (antioxidants) to preserve the original color.

Key-words: Natural dyes, *Bixa orellana* L., Extraction, Full factorial experiment, Stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Cápsulas de urucum abertas e fechadas.....	16
Figura 3.2	Flor e fruto da planta de urucum.....	18
Figura 3.3	Aspecto geral da árvore de urucum.....	18
Figura 3.4	Curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano (comprimento de onda em nm).....	31
Figura 3.5	Diagrama de cromaticidade.....	32
Figura 3.6	Sólidos de Hunter.....	32
Figura 3.7	Estrutura química de alguns carotenóides.....	36
Figura 3.8	Fórmula estrutural dos principais pigmentos do urucum.....	37
Figura 3.9	Espectro de ultravioleta - visível de uma amostra de norbixato de potássio em solução alcalina.....	40
Figura 3.10	Processo de extração de pigmentos de urucum utilizando álcool etílico.....	43
Figura 3.11	Processo de extração de corante de urucum através de soluções alcalinas.....	43
Figura 3.12	Processo de extração de bixina utilizando óleo comestível como solvente.....	43
Figura 4.1	Grãos de urucum.....	58
Figura 4.2	Maquete digital do extrator (sem escala), vista exterior do extrator e vista interna do extrator.....	60
Figura 4.3	Extrator utilizado.....	61
Figura 4.4	Maquete digital da câmara de luz fluorescente: vista interna frontal, vista traseira com o sistema de exaustão, vista externa lateral.....	64
Figura 4.5	Câmara de luz fluorescente: vista interna frontal, vista traseira com o sistema de exaustão, vista externa lateral.....	65
Figura 4.6	Amostras de urucum aplicadas a um cosmético.....	65
Figura 4.7	Fluxograma do processo de medida da estabilidade do corante de urucum.....	66
Figura 5.1	Interação das variáveis $\phi$ e T.....	68
Figura 5.2	Diagrama de Pareto para $R_d$ .....	69
Figura 5.3	Distribuição de Resíduos.....	71
Figura 5.4	Superfície de resposta.....	72
Figura 5.5	Curvas de nível.....	72
Figura 5.6	Gráficos da função desejabilidade para as respostas $R_d$ e $T_b$ .....	74
Figura 5.7	Amostras de urucum aplicadas a um cosmético após 288 h. de exposição a diferentes intensidades luminosas.....	75
Figura 5.8	Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 15 W (940 Lux).....	76
Figura 5.9	Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 30W (3070 Lux).....	76
Figura 5.10	Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 60W (7700 Lux).....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Enquadramento taxonômico.....	17
Tabela 3.2	Classificação das sementes de urucum.....	23
Tabela 3.3	Ingestão Diária Aceitável (IDA), recomendada pela FAO/WHO, para os diversos tipos de extratos de urucum.....	29
Tabela 3.4	Solubilidade da bixina e norbixina em solventes orgânicos.....	38
Tabela 3.5	Matérias-primas utilizadas na indústria de cosméticos.....	46
Tabela 4.1	Análises efetuadas e referências metodológicas.....	60
Tabela 4.2	Variáveis de entrada e suas respectivas codificações.....	63
Tabela 4.3	Matriz de planejamento.....	63
Tabela 4.4	Características das câmaras de luz.....	64
Tabela 5.1	Resultados da caracterização física e química dos grãos de urucum.....	67
Tabela 5.2	Matriz de experimento.....	67
Tabela 5.3	Efeitos principais e de interação para a resposta Rd.....	68
Tabela 5.4	Análise de Variância (ANOVA) para Rd.....	70
Tabela 5.5	Coefficientes de regressão para o modelo proposto.....	70
Tabela 5.6	Faixa de resíduos.....	71
Tabela 5.7	Análise de Variância (ANOVA) para Tb.....	73
Tabela 5.8	Valores atribuídos na otimização por meio da função desejabilidade.....	74
Tabela 5.9	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente de 15W (iluminante D <sub>65</sub> a 10°).....	78
Tabela 5.10	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente de 30W (iluminante D <sub>65</sub> a 10°).....	78
Tabela 5.11	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente de 60W (iluminante D <sub>65</sub> a 10°).....	79

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

### Siglas

ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
ANOVA	Análise de Variância
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
CATEC	Câmara Técnica de Cosméticos
CE	Comissão Econômica Européia
CI	Color Index
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage).
CPATU	Centro de Pesquisas Agropecuárias do Trópico Úmido
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Food and Agricultural Organization
GRAS	Generally Recommended As Safe
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Ingestão Diária Aceitável
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
LEQ	Laboratório de Engenharia Química
LEPRON	Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais
MSR	Metodologia de Superfícies de Respostas
RSM	<i>Response Surface Methodology</i>
USIPRON	Usina de Produtos Naturais
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization

### Símbolos

b.u.	Base úmida
epm	Erro padrão da média
F	Estatística de Fisher (adimensional)
GL	Graus de liberdade
$\varphi$	Relação carga/solvente (g/mL)
MQ	Média quadrática
mm	Milímetro
p	Probabilidade acumulada (adimensional)
$R^2$	Coefficiente de determinação múltipla
Rd	Rendimento em corantes totais (%)
SQ	Soma quadrática
T	Temperatura (°C)
Tb	Teor de bixina (%)
$X_1$	Variável codificada para temperatura
$X_2$	Variável codificada para relação carga/solvente.
$\beta_0, \beta_1, \beta_{12}$	Coefficientes do polinômio (Equação 5.1).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	16
3.1 URUCUM ( <i>Bixa orellana</i> L.).....	16
3.1.1 Origem.....	16
3.1.2 Descrição botânica.....	17
3.1.3 Cultivo.....	19
3.1.4 Pragas e doenças.....	20
3.1.5 Cuidado na colheita e pós-colheita.....	21
3.1.6 Qualidade dos grãos.....	22
3.1.7 Classificação dos grãos.....	23
3.1.8 Dados estatísticos sobre o cultivo.....	24
3.2 UTILIZAÇÃO DO URUCUM.....	25
3.2.1 Uso cosmético.....	26
3.2.2 Uso em alimentos.....	26
3.2.3 Uso em fármacos.....	27
3.3 TOXICIDADE E LEGISLAÇÃO.....	27
3.3.1 Toxicidade.....	27
3.3.2 Legislação.....	29
3.4 IMPORTÂNCIA DAS CORES NOS ALIMENTOS.....	30
3.4.1 Colorimetria triestímulo.....	30
3.5 CORANTES NATURAIS.....	33
3.5.1 Corantes naturais no Brasil.....	33
3.5.2 Características dos corantes naturais.....	34
3.6 CAROTENÓIDES.....	35
3.6.1 Bixina e norbixina.....	37
3.6.2 Determinação da bixina.....	39
3.7 EXTRAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM.....	40

3.8 COSMÉTICOS.....	44
3.9 ESTABILIDADE DO CORANTE DE URUCUM.....	49
3.10 VIDA-DE-PRATELEIRA.....	50
3.11 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO.....	50
3.12 FUNÇÃO DESEJABILIDADE GLOBAL.....	54
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
4.1 MATERIAL.....	58
4.1.1 Pré-processamento.....	58
4.2 MÉTODOS.....	59
4.2.1 Caracterização física e química dos grãos de urucum.....	59
4.2.2 Análise de bixina.....	60
4.2.3 Extração do corante de urucum.....	60
4.2.4 Planejamento experimental da extração.....	62
4.2.5 Estudo da estabilidade do corante de urucum.....	63
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS GRÃOS DE URUCUM.....	67
5.2 RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES CONFORME PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS.....	67
5.3 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE ENTRADA NA RESPOSTA RENDIMENTO EM CORANTES TOTAIS (Rd).....	68
5.3.1 Modelo proposto para Rd e análise da qualidade.....	70
5.3.2 Superfície de resposta e curvas de nível para Rd.....	71
5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE ENTRADA NA RESPOSTA TEOR DE BIXINA (Tb).....	73
5.5 OTIMIZAÇÃO VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE.....	73
5.6 ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM APLICADO A UMA BASE COSMÉTICA.....	75
<b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>80</b>
6.1 CONCLUSÕES.....	80
6.2 SUGESTÕES.....	82
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>91</b>

## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

O Urucum (*Bixa orellana* L.) é uma planta nativa do Brasil, também cultivada em outras regiões da América do Sul e Central. É utilizada como corante nas indústrias de alimentos da Inglaterra, Estados Unidos, Nova Zelândia e em outros países onde é grande a produção de derivados do leite e margarina. Nos Estados Unidos, o urucum também é usado em indústrias de sorvetes, produtos de padaria e óleos comestíveis. Na América latina o urucum é usado para tingir o arroz durante o cozimento e como condimento em molhos e guisados (INGRAN; FRANCIS, 1969).

Dos recursos vegetais, somente 14% que estão disponíveis são conhecidos adequadamente. O Brasil é o país com a maior biodiversidade do planeta, pois das 250 mil espécies existentes, aproximadamente 55 mil estão no país, e destas apenas 2% são conhecidas. Neste contexto, torna-se importante um estudo mais detalhado de algumas espécies nativas mais populares, como é o caso de *Bixa orellana* L., mais conhecida no Brasil como urucum (COSTA, 2007).

A tendência atualmente demonstrada pelo mercado internacional em restringir o uso de corantes artificiais em alimentos aumentou o interesse das indústrias pelas matérias-primas naturais, fornecedoras de corantes naturais. Nesse aspecto, as plantas utilizadas como corantes localizadas na região amazônica destacam-se como importantes matérias-primas para a obtenção destes insumos, devido principalmente, às suas características naturais e não tóxicas.

A notoriedade que os corantes naturais vêm assumindo deve-se não só à tendência mundial de consumo de produtos naturais, mas também às propriedades funcionais atribuídas a alguns desses pigmentos.

Entretanto, os corantes naturais ainda apresentam alguns problemas, principalmente os decorrentes da instabilidade à incidência direta da luz e oxigênio, do processamento (extração e secagem) e da falta de homogeneidade na cor do produto final. Logo, faz-se necessário intensificar estudos com essas matérias-primas, desenvolver e aperfeiçoar as operações de processamento, visando minimizar a degradação dos corantes de interesse, e assim obter produtos de qualidade e competitivos comercialmente. Desta forma, viabilizam-se possíveis

utilizações dos mesmos nos diversos segmentos industriais, favorecendo a desejada substituição dos corantes artificiais.



## Capítulo 2

### OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a extração e estabilidade do corante de urucum (*Bixa orellana* L.) aplicado em cosméticos.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização física e química (granulometria, teor de umidade e bixina) da matéria-prima corante (grãos de urucum).

- Testar novos arranjos experimentais que favoreçam a obtenção de corantes de forma a maximizar o teor e o rendimento do componente de interesse (bixina e norbixina).

- Realizar a secagem convectiva em leito fixo da matéria-prima (grãos de urucum) e de produtos finais (extratos) visando obter corantes totais em pó, de modo a não comprometer a qualidade dos produtos, avaliada através dos teores finais de corantes e da coloração.

- Determinar as condições ótimas de extração do corante, avaliando as influências da relação massa de matéria prima/volume de solvente e da temperatura de extração, de forma a obter-se maior rendimento e coloração compatível.

- Estudar a estabilidade dos corantes obtidos na forma de pó aplicado a uma base cosmética, submetendo-o a testes acelerados de degradação sob influência de luz fluorescente em presença de oxigênio.

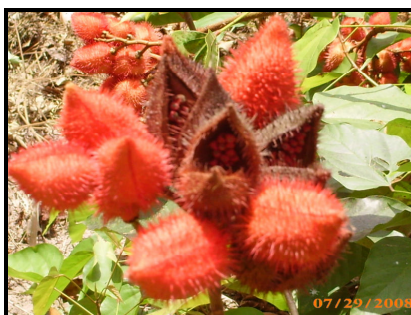
## Capítulo 3

### REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 URUCUM (*Bixa orellana* L.)

##### 3.1.1 Origem

O urucum é originário da América Latina, tipicamente tropical e, atualmente pantropical, ou seja, é cultivado nos trópicos de todo o mundo. Sendo assim cresce em vários países do mundo, como Bolívia, Brasil, República Dominicana, Equador, Guiana, Índia, Jamaica, México, Peru e Suriname, entre outros (URUCUM, 2001). As cápsulas de urucum estão indicadas na Figura 3.1.



Fonte: ERIKA SOUSA

**Figura 3.1** - Cápsulas de urucum abertas e fechadas.

Os primeiros registros escritos sobre essa planta datam de 1500, na Carta de Pero Vaz de Caminha ao Rei D. Manoel, quando do descobrimento do Brasil. Nessa carta, são feitas menções sobre diversas espécies vegetais que aqui existiam, porém a única espécie sobre a qual a identificação não havia dúvidas era o urucum. Caminha descrevia essa planta como “... uns ouriços verdes, de árvores que, na cor, queriam parecer de castanheiros, embora menores, e eram cheios duns grãos vermelhos pequenos, que, esmagados entre os dedos, faziam tintura vermelha, de que eles andavam tintos. E quanto mais se molhavam, tanto mais vermelhos ficavam” (FILGUEIRAS; PEIXOTO, 2002).

De acordo com Ferreira e Falesi (1991) a planta é cultivada no Brasil desde abaixo do trópico de Capricórnio até a linha do Equador e com seu congênere *Bixa arborea* Huber, compreende o único gênero da família bixácea, com uma espécie e várias variedades silvestres. O nome popular urucum provém do vocábulo tupi *uru-*

*ku*, que significa amarelo. Têm-se conhecimento que os índios do Brasil, do México, Peru e Porto Rico, onde essa espécie é conhecida como achiote, untavam-se com seu óleo e sementes para participar de ritos cerimoniais, além de usar essa mistura como camuflagem, que os protegia de picadas de insetos e do sol (ALONSO, 2004). Muitos aborígenes também utilizavam seu corante para tingirem objetos de cerâmica e outros vasos de uso doméstico (CORRÊA; PENNA, 1984).

Além de urucum, *Bixa orellana* L. apresenta outros nomes populares no Brasil como açafroeira da terra e açafroa, principalmente na Bahia. A sinonímia estrangeira é bem vasta, podendo-se citar bija e achiote, no Peru, Cuba e Porto Rico; axiotle, no México; urucu, na Bolívia; annatto e annatto tree, na Inglaterra; onotto e onotillo, na Venezuela; roucou ou rocouyer, na França; e orleansbaum, na Alemanha (CORRÊA; PENNA, 1984).

As partes utilizadas da planta são principalmente os grãos, mas também raízes e folhas. Dos grãos obtém-se o corante vermelho citado em documentos históricos, usado inicialmente pelos indígenas como tinta corporal, e que atualmente tem grande importância na indústria alimentícia e cosmética (ALONSO, 2004).

### 3.1.2 Descrição botânica

O urucum pertence à família *Bixaceae* e possui o nome botânico de *Bixa orellana* L. O vocábulo *Bixa* é a forma latinizada da palavra índia *Bija*, e *Orellana*, é uma homenagem ao explorador espanhol Francisco Orellana. De acordo com Engler (1895), citado por Joly (1998), e Cronquist (1981), a família *Bixaceae* é enquadrada taxonomicamente como mostra a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Enquadramento taxonômico

CARACTERÍSTICAS	ENGLER	CRONQUIST
Divisão	Angiospermae	-
Classe	Dicotyledoneae	Magnoliopsida
Subclasse	Archichlamydeae	Caryophyllidae
Ordem	Violales	Violales
Família	Bixaceae	Bixaceae
Gênero	<i>Bixa</i>	<i>Bixa</i>
Espécie	<i>B. orellana</i>	<i>B. orellana</i>

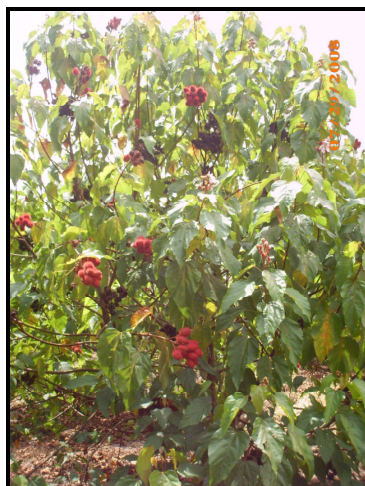
Fontes: JOLY (1998) e CRONQUIST (1981).

Segundo Barroso (1978) e Joly (1987), a família *Bixaceae* é representada por um único gênero, *Bixa* L., nativa da América tropical e extensamente cultivada.

A planta possui porte médio, chegando a atingir 4 metros de altura, folhas cordiformes e normalmente grandes, de coloração verde ou violácea, flores grandes hermafroditas de coloração branca, rósea e lilás e cápsulas de diferentes formas, mostrada na Figura 3.2. Apresenta raiz pivotante e vigorosa, caule lenhoso com ramificação simpodial, a inflorescência é em forma agrupada, disposta em panícula na parte terminal do ramo, indicada na Figura 3.3. O fruto é capsular invertido contendo espinhos moles. De acordo com Canto (1991), a polinização é feita por auto-fecundação ou cruzada, por meio do vento ou insetos, favorecendo a ocorrência de uma grande diversidade de características fenóticas, influenciando na forma, no número e no teor de bixina dos grãos por fruto.



**Figura 3.2** - Flor e fruto da planta de urucum<sup>1</sup>



Fonte: ERIKA SOUSA

**Figura 3.3** - Aspecto geral da árvore de urucum.

---

<sup>1</sup> Figura retirada do site [www.flickr.com](http://www.flickr.com)

Segundo Oliveira, Akisue e Akisue (1996), os grãos medem de 0,3 a 0,5 cm de comprimento por 0,2 a 0,3 cm de diâmetro, e o formato varia de piramidal a quase cônico. A quantidade por cápsula varia entre 30 a 40 grãos em média. A coloração varia desde o vermelho intenso (maior teor de corante) até o róseo claro (menor teor de corante).

A grande importância do urucum está nos grãos, cujo pericarpo é rico em pigmentos, os quais têm ampla aplicação industrial. Os corantes obtidos do urucum podem ser extraídos com óleo vegetal ou com solução alcalina aquosa, obtendo-se principalmente bixina (lipossolúvel) e sais de norbixina (hidrossolúvel).

### 3.1.3 Cultivo

O cultivo de urucum pode ser realizado em diferentes regimes climáticos, porém, tanto a temperatura como a precipitação pluviométrica, são fatores limitantes ao bom desenvolvimento da cultura. A planta desenvolve-se bem em temperaturas entre 22 e 27 °C, sendo 25 °C considerada como ideal. O urucuzeiro tolera baixas precipitações pluviais, desde que bem distribuídas. No entanto, precipitações anuais bem distribuídas e superiores a 1.200 mm são ideais para o seu bom desenvolvimento (NEVES, 2007).

Por ser uma planta que apresenta os processos fisiológicos de vegetar, florescer e frutificar, praticamente, durante todo o ano, a ausência de chuvas, num período superior a três meses, é prejudicial a sua produtividade. A umidade relativa do ar ideal está em torno de 80%. Os ventos, quando frios e fortes, podem causar prejuízos, notadamente, na fase de formação da cultura, chegando a dilacerar as folhas e, conseqüentemente, diminuir a eficiência fotossintética e retardar o desenvolvimento vegetativo e reprodutivo da planta (NEVES, 2007).

O urucuzeiro se adapta a diferentes tipos de solos, sua preferência recai sobre os solos mais férteis onde predomina relativa umidade, aliada a um clima ameno. Em solos compactados, o desenvolvimento vegetativo ocorre de forma lenta e os pantanosos são impróprios ao seu cultivo. É recomendável solos com boa drenagem, fertilidade variando de média a alta, pH entre 5 e 7, bons níveis de cálcio e magnésio e ausência de alumínio. Quanto à topografia, recomenda-se o plantio em áreas planas ou ligeiramente onduladas. A escolha do espaçamento ideal no cultivo do urucuzeiro está relacionada com os fatores como: cultivar, tipo de solo e

sistema de cultivo sequeiro ou irrigado. Para um bom nível tecnológico, recomendam-se 6,0 m x 4,0 m (417 plantas/ha) e 6,0 m x 5,0 m (333 plantas/ha) (NEVES, 2007).

### 3.1.4 Pragas e doença

As Principais pragas que podem ocorrer durante o cultivo do urucum são:

- Trips (*Selenothrips* sp): no urucuzeiro a presença dessa praga é comum, especialmente a espécie *Selenothrips rubrocinctus* conhecida vulgarmente por trips de faixa vermelha. Ataca as folhas causando pequenos danos, facilmente, identificáveis pela descoloração das folhas e pontuações escuras. Quando o ataque é intenso ocorre o desfolhamento quase que total. (CUNHA, 1973).
- Percevejo (*Leptoglossus* sp): o mais comum dos percevejos que atacam o urucuzeiro, pertencente à espécie *Leptoglossus gonagra*, vulgarmente conhecido por percevejo do melão de São Caetano. Atacam, os frutos em desenvolvimento como também os completamente desenvolvidos penetrando no interior da casca, provocando seca e morte das cápsulas mais jovens e perfurações nas mais desenvolvidas, causando danos aos grãos que ficam expostos, possibilitando a incidência de fungos secundários (CUNHA, 1973).
- Cochonilhas (*Pinnaspis* sp): as cochonilhas têm como característica sugar a seiva das folhas, troncos e ramos. O ataque quando muito intenso pode ocorrer o definhamento da plantas (CUNHA, 1973).
- Ácaros: o mais comum pertence à família *Tetranychida*, grupo dos ácaros vermelhos, cuja incidência verifica-se, principalmente, nas plântulas, podendo também ocorrer em plantas adultas, atacando as folhas mais velhas e provocando a sua abscisão precoce. (CUNHA, 1973).

As Principais doenças que podem ocorrer durante o cultivo do urucum são:

- Oídio: considerada como a principal doença do urucuzeiro, cujo agente etiológico pertence à subdivisão *Ascomycotina*, família *Erysiphaceae*. A doença se manifesta na forma de bolor pulverulento de coloração branca, localizadas nas folhas e nos pêlos das cápsulas, na variedade "bico-de-pato" e inflorescência. O ataque severo

nas folhas pode alterar os processos fisiológicos normais e, conseqüentemente, comprometer o desenvolvimento da planta. Quando necessário, realizar o controle do fungo através de medidas preventivas como realizar o plantio onde as condições edafoclimáticas sejam favoráveis (CUNHA, 1973).

- Cercosporiose (*Cercospora bixae* Allesch e Noack): doença que afeta apenas as folhas maduras. Em condições de campo, sua importância pode ser elevada. Apresenta sintomas característicos, com presença de manchas irregulares, marrom-avermelhadas a marrom-escuras, circundadas por grande halo amarelado. Com a progressão da doença, as folhas secam e caem (CUNHA, 1973).

- Podridão da raiz (*Pythium* sp): doença que pode causar danos à cultura do urucuzeiro. Os sintomas na parte aérea da planta são do tipo reflexo: amarelecimento generalizado, murcha e, em estado avançado, morte das plantas atacadas. O controle é feito através da eliminação e queima das plantas infectadas, além da aplicação de 1 kg de calcário nas covas onde foram retiradas as plantas. Outra medida de caráter preventivo é a remoção sistemática de raízes, tocos e galhos da mata nativa anterior, buscando-se reduzir a quantidade de inóculo (rizomorfos e micélio). O replantio nas covas poderá ser feito depois de 1 ano (CUNHA, 1973).

### **3.1.5 Cuidado na colheita e pós-colheita**

As práticas de pós-colheita são importantes no processo agroindustrial do urucuzeiro, devido à influência direta na qualidade do produto final (OLIVEIRA, 1990).

A pós-colheita tem início no momento seguinte à colheita propriamente dita, sendo constituída das seguintes etapas: colheita dos frutos, pré-secagem dos frutos, descapsulamento, secagem natural das sementes, peneiramento, ensacamento, classificação e comercialização (OLIVEIRA, 1990).

A colheita das cápsulas de urucum deve ser realizada de forma manual e quando, aproximadamente, 3/4 (três quartos) dos frutos estiverem maduros. A identificação do ponto de maturação das cápsulas é importante, pois influencia na qualidade final do produto. Esta condição é verificada, aproximadamente, aos 130 dias após a abertura das flores, quando elas deverão estar secas e apresentam uma coloração de marrom ou castanho (OLIVEIRA, 1990).

No momento da colheita, utiliza-se uma faca ou uma tesoura de poda, cortando os pedúnculos o mais próximo possível das cápsulas. Depois, elas devem ser colocadas sobre uma lona de plástico para facilitar o recolhimento (OLIVEIRA, 1990).

### **3.1.6 Qualidade dos grãos**

Os produtores nacionais de urucum estão passando por uma remodelação, impulsionados pelo interesse da indústria, local e mundial, que na necessidade de aumentar sua produção, precisou de fornecimentos constantes e melhores. Primeiramente, houve uma migração das melhores colheitas do Norte e Nordeste para o Sudeste do País. A necessidade dos principais fabricantes de corantes de contar com fornecedores e a disponibilidade de assessoria técnica e de investidores existentes na região foi determinante nesse novo panorama (SILVA, 2006).

Os melhores grãos de urucum eram os provenientes do Norte, no Pará e no Amazonas, onde ainda eram realizadas colheitas selvagens de árvores perenes. Com o tempo, porém, os produtores de São Paulo, das regiões de Monte Castelo e Olímpia, passaram a se organizar e contar com apoio tecnológico de empresas do ramo, possuindo hoje o melhor urucum do país (FURTADO, 2003). Podemos também destacar outros estados como Bahia e Paraíba, no Nordeste, Rondônia na região Norte e Paraná, único produtor de importância na Região Sul. A melhoria na qualidade dos grãos de urucum dá-se por alguns fatores, como o estágio de maturação das cápsulas no momento da colheita, pois cápsulas colhidas antes ou após a maturação contribuem para um baixo teor de corantes, reduzindo o rendimento no beneficiamento. A maturação das cápsulas é dada pela mudança de cor, quando passa de verde, amarelo ou vermelho para castanho ou marrom (SILVA, 2006).

Outro fator que influencia na qualidade das sementes consiste no processo de secagem, após a colheita. O processo mais utilizado por pequenos produtores é a secagem natural em lona estendida no chão, porém este processo deixa os grãos vulneráveis aos efeitos da radiação solar e a contaminações físicas e microbiológicas. A secagem solar, através de secadores diretos ou indiretos, é feita apenas por grandes produtores. No processo de secagem recomenda-se manusear



os grãos o mínimo possível, visando evitar perdas significativas de material corante, pelo atrito e exposição ao calor, luz e oxigênio. (FRANCO et. al., 2002; POLTRONIERI; BOTELHO, 2006).

### 3.1.7 Classificação dos grãos

Para fins comerciais, os grãos de urucum desidratados, passam por um processo de caracterização com o objetivo de definir suas características de identidade, qualidade, apresentação e embalagem (FRANCO et al, 2002).

A classificação é realizada a partir de amostras de grãos retirados de lotes. As amostras devem representar, no mínimo, 10% do lote de grãos. Os sacos de cada lote, dos quais serão retiradas as amostras, deverão ser escolhidos ao acaso. De cada saco deve-se retirar uma amostra de grãos com massa igual a 30 g (FRANCO et al, 2002).

Depois de retiradas as amostras (30 g de grãos de urucum) de cada saco, elas deverão ser colocadas juntas, em um mesmo recipiente, para a homogeneização. Em seguida, dessa amostra homogeneizada retira-se uma triplicata de 300 g. Essa triplicata deverá ser devidamente identificada e lacrada, sendo que uma amostra deverá ficar com o produtor, outra com o comprador e a terceira poderá ser enviada á algum órgão oficial, se o produtor e o comprador assim acordarem (FRANCO et al, 2002).

A amostra que ficou com o comprador será analisada e classificação por ele. Quando essa amostra chegar à indústria, será realizada nova amostragem para conferência, já que a qualidade do urucum é extremamente variável (FRANCO et al, 2002). Os grãos de urucum são classificados em três tipos, conforme apresentado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Classificação das sementes de urucum.

Fatores de classificação	Classificação		
	Grãos tipo 1	Grãos tipo 2	Grãos tipo 3
Umidade	≤ 10%	> 10 a 14%	> 14%
Teor de bixina	> 2,5%	2 a 2,5%	< 1,8%
Presença de impurezas	< 5%	< 5%	> 5%
Presença de material estranho	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma

Fonte: FRANCO ET AL. (2002).

Os grãos de urucum classificados como tipo 3, são considerados fora dos padrões exigidos para que possam ser comercializados (FRANCO et al, 2002). Para efeito de padrões a serem adotados na classificação dos grãos, são considerados os seguintes fatores:

- Umidade dos grãos;
- O teor de bixina;
- O odor;
- Presença de impurezas, de detritos, de origem do próprio produto (pedúnculos e folhas);
- Presença de material estranho indica o quanto de grãos de outros vegetais e de corpos estranhos de qualquer natureza não oriundas do produto e não nocivo à saúde humana foi encontrado na amostra de sementes;
- Mofo, bolor proveniente de fermentação do produto por fungos e/ou bactérias.

Os grãos de urucum serão classificados como “fora dos padrões” sempre que:

- Não se enquadrarem nos limites estabelecidos na Tabela 2;
- Não apresentarem o odor comercial desejável;
- Forem tratados com produtos que alterem ou possam alterar sua condição natural;
- Conttenham matérias estranhas ou nocivas à saúde humana, como mofo, dejetos de roedores, insetos (vivos e/ou mortos) forem encontrados.

### **3.1.8 Dados estatísticos sobre o cultivo**

Segundo a estatística do IBGE (2005), Rondônia é o estado que se destaca em área cultivada (2.055 ha), produção de 3.199 toneladas/ano e rendimento médio, em torno, de 1.604 kg/ha, com 22 municípios produtores, sendo os municípios de Cabixi e Corumbiara, responsáveis por 71,36% da produção estadual.

O estado do Pará é o segundo produtor regional com 36 municípios produtores, sendo a produção estadual, em torno de 1.473 toneladas/ano, com área cultivada de 1.917 ha, e rendimento médio de 793 kg/ha. Os municípios paraenses

de Santarém, Dom Eliseu e Rurópolis são considerados os maiores produtores e responsáveis por 44,25% da produção estadual (IBGE, 2005).

No estado do Amazonas a produção é concentrada no município de Itacoatiara, com área total cultivada de 987 ha, produção de 197 toneladas/ano e rendimento médio, em torno, de 199 kg/ha (IBGE, 2005).

O estado do Acre possui cinco municípios que são considerados produtores de urucum, sendo que o município de Plácido de Castro é o maior produtor do estado. A produção estadual está em torno de 61 toneladas/ano, com área cultivada de 52 ha e rendimento médio de 1.173 kg/ha (IBGE 2005).

No estado do Maranhão são encontrados 11 municípios produtores de urucum, sendo a produção estadual, em torno de 351 toneladas/ano, com área cultivada de 547 ha, e rendimento médio de 1 000 kg/ha. O município de Barra do Corda - MA é o maior produtor, com 54,84% da área plantada, sendo responsável por 49,57% da produção estadual (IBGE, 2005).

O estado do Mato Grosso possui três municípios considerados produtores de urucum, sendo o município de Tabaporã o maior produtor do estado, com 200 ha de área de cultivo e produção de 64 toneladas/ano. A produção estadual está em torno de 80 toneladas/ano, com área cultivada de 217 ha e rendimento médio de 707 kg/ha (IBGE 2005).

Os Estados do Amapá, Roraima e Tocantins não possuem produção significativa.

### 3.2 UTILIZAÇÃO DO URUCUM

A maior parte da produção de grãos destina-se, em geral, aos mercados nordestinos de colorífico e à produção de corantes naturais no Sul do país.

O urucuzeiro que não é exportado para o mercado do Sul do país, é consumido nos estados vizinhos, a exemplo de Pernambuco e Rio Grande do Norte. Nos anos de 1999, 2000 e 2001, a comercialização dos grãos de urucum foi considerada excelente. A safra no Estado da Paraíba dos anos de 1999 e 2000, em termos de preços de grãos de urucum, provavelmente, tenha sido considerada a melhor da história da cultura, em função da lei da oferta e da procura.

Um dado significativo no mercado de grãos de urucum está relacionado ao acréscimo de alimentos processados naturalmente, ou seja, alimentos isentos de aditivos químicos. Além da grande procura do produto, pela indústria farmacêutica, têxtil e de cosméticos.

Apesar desse crescimento, é importante que os agricultores tenham cuidado na implantação de grandes áreas de cultivo de urucum, visto que, a atividade agrícola com esta matéria-prima é igual a qualquer outra atividade, pois normalmente quando há aumento de preço, a tendência é que todos aumentem suas áreas vindo provavelmente ocorrer a super produção, com quedas significativas de preços.

### **3.2.1 Uso cosmético**

O urucum tem sido considerado um defensor das células dos efeitos nocivos dos raios solares, prevenindo queimaduras. Esta propriedade tem sido atribuída aos tocotrienóis presentes no urucum, que protegem os queratinócitos dos danos causados pelos raios UVB (GLÓRIA, 2006).

O extrato oleoso é utilizado em produtos bronzeadores e protetores solares. Os índios americanos utilizavam o urucum como protetor solar, repelente de insetos e para fins estéticos (tinta vermelha). Algumas comunidades indígenas fornecem de forma exclusiva o urucum para grandes empresas internacionais de cosméticos (URUCUM, 2006).

### **3.2.2 Uso em alimentos**

O corante de urucum é utilizado de várias formas, principalmente na indústria de alimentos, particularmente em derivados do leite e carne. O êxito de uso no setor é devido à instabilidade dos corantes sintéticos utilizados nestas aplicações (PRENTICE-HERNANDEZ; RUSIG, 1992).

Atualmente, na indústria de alimentos, o corante hidrossolúvel de urucum é utilizado em queijos, sorvetes, derivados de cereais, confeitos, bebidas, peixes defumados, molhos e bebidas e, quando na forma de pó em bebidas instantâneas e misturas secas, representando quase a totalidade do mercado de urucum. O corante lipossolúvel é usado em margarinas, cremes vegetais, queijos, sorvetes, dentre

outros (LIMA et al., 2001). Na alimentação animal, o urucum também vem ampliando a sua posição de destaque. O extrato ou o grão triturado do urucum é empregado na formulação de rações avícolas, pois o carotenóide influencia na pigmentação da casca e da gema de ovos (SILVA; ALBINO; GODÓI, 2000).

A combinação do corante de urucum com outros corantes naturais abrange as aplicações em alimentos, pela possibilidade de se produzirem variadas matizes de cor. Frequentemente, urucum e cúrcuma têm sido misturados em produtos aquosos e oleosos. Esta combinação é desejável quando se necessita de uma tonalidade mais amarelada. Coloração avermelhada pode ser obtida quando o urucum é misturado com o carmim, beterraba ou antocianinas. A coloração escura é obtida quando se misturam urucum e clorofila (ROSA, 2004).

### 3.2.3 Uso em fármacos

A bixina é um dos mais efetivos extintores biológicos do radical oxigênio e, também, um efetivo inibidor da peroxidação de lipídios. Assim, pode contribuir para a proteção de células e tecidos contra os efeitos nocivos dos radicais livres (GLÓRIA, 2006).

Os grãos de urucum possuem ação digestiva e expectorante, as folhas são usadas para o tratamento de bronquite, faringite, inflamação dos olhos. A tintura do urucum é usada como antídoto do ácido prússico (veneno da mandioca). Os extratos alcoólicos produzem grande inibição em culturas de *Clostridium botulinum*. A casca do grão tem efeitos tóxicos ao pâncreas e ao fígado (URUCUM, 2006).

Os extratos de álcool etílico tanto de grãos quanto de folhas mostraram *in vitro*, uma atividade contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. O extrato aquoso de raízes de urucuzeiro mostrou ter ação hipotensiva em ratos e relaxante muscular em cobaias (porquinhos da índia). O extrato de grãos secos em clorofórmio apresentou atividade hipoglicêmica em cachorros. Em outros animais observou-se evolução favorável de níveis de colesterol e, em certos casos, de diabetes (URUCUM, 2001).

### 3.3 TOXICIDADE E LEGISLAÇÃO

#### 3.3.1 Toxicidade

Segundo Nazário (1989), com relação a corantes naturais, a avaliação toxicológica deve ser considerada para 3 grupos:

- Corante isolado quimicamente inalterado de um alimento, e usado no mesmo tipo de alimento em níveis normalmente encontrados nesses alimentos. Este corante é aceito como se fosse o alimento, não sendo necessários dados toxicológicos.
- Corante isolado quimicamente inalterado de um alimento, e usado no mesmo tipo de alimento em níveis superiores aos normalmente encontrados nesses alimentos ou usados em outros alimentos. Este corante deve ser avaliado toxicologicamente como se fosse artificial.
- Corante isolado de um alimento, porém quimicamente modificado durante a sua obtenção ou então extraído de outra fonte alimentar. Este corante deve ser avaliado toxicologicamente como se fosse artificial.

O urucum enquadra-se no terceiro item, por isso, mesmo sendo muito utilizado em alimentos, e até mesmo em aplicações farmacológicas, deve ser avaliado toxicologicamente em suas diversas formas de utilização. Investigações realizadas na Holanda sobre a toxicidade do urucum com experiências em ratos, camundongos e suínos, comprovaram que o pigmento não apresenta toxicidade, podendo ser empregado com segurança para colorir manteigas, margarinas, queijos e outros alimentos processados (URUCUM, 2001).

Segundo Preston e Rickard (1980), uma ingestão diária aceitável (IDA) de 1,25 mg/kg de massa corpórea, para extratos de urucum, é permitida pela FAO/OMS desde 1970. Após estudos realizados por esses autores, pode-se afirmar que nos humanos os pigmentos provenientes da bixina lipossolúvel, suspensão de bixina em óleo ou pigmentos de urucum hidrossolúvel podem ser detectados no sangue, dentro de poucas horas após a administração de uma simples dose oral. Eles são absorvidos no intestino pelo sangue e metabolizados pelo fígado (URUCUM, 2001).

As avaliações toxicológicas foram levadas em consideração na 61ª reunião do JECFA (FAO/WHO, 2003) em Roma, Itália, no período de 10 a 19 de junho de 2003,

que realizou recomendações para o uso de urucum, já considerando as suas diferentes formas de comercialização. As ingestões diárias aceitáveis estão mostradas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Ingestão Diária Aceitável (IDA), recomendada pela FAO/WHO, para os diversos tipos de extratos de urucum.

<b>Tipo</b>	<b>IDA (mg/kg de peso corpóreo)</b>	<b>Ano (fonte)</b>
Extratos de urucum	0 - 1,25	1974 (1)
Extrato de urucum (em bixina)	0 - 0,065	1982 (1)
Extrato de urucum (extração por solvente) “Annatto B”	0–7 (temporário) em preparações contendo não menos que 85% como bixina e 2,5% como norbixina.	2003 (2)
Extrato de norbixina (por solvente) “Annatto C”	0 – 0,4	2003 (2)
Extrato oleoso de bixina “Annatto D”	IDA não estabelecida, não há dados toxicológicos para a avaliação.	2003 (2)
Extrato de urucum (processo aquoso) “Annatto E”	0– 4 (temporário) em preparações contendo não menos que 25% como bixina e não mais que 7% como norbixina.	2003 (2)
Extrato de urucum (processo alcalino de norbixina) “Annatto F”	0–0,4 (temporário) em preparações contendo não menos que 35% de pigmentos, como norbixina.	2003 (2)
Extrato de urucum (processo alcalino de norbixina, sem precipitação ácida) “Annatto G”.	IDA não estabelecida, desde que dados toxicológicos não foram avaliados.	2003 (2)

Fonte: FARIA (1998) e FAO/WHO (2003).

### 3.3.2 Legislação

Os corantes de urucum atendem às diretivas da Comissão Econômica Européia - CEE, sendo classificados sob nº 160 (b) e estão no Color Index, sob nº CI 75.120.

O urucum é listado no Food Chemical Codex dos USA, referência nº 73.30, 73.1030 e 73.2030, e recebeu a menção GRAS (Generally Recommended As Safe), sendo assim liberado para utilização em produtos alimentícios para consumo humano (URUCUM, 2001).

O emprego do urucum é permitido em todos os países do mundo. Por causa das restrições aos corantes sintéticos, o urucum aparece como alternativa importante para as indústrias alimentícias, farmacêutica e cosmética. Existem

poucas restrições de uso, dependendo do produto e da legislação de cada país (SILVA, 2006).

No Brasil é permitido seu uso em qualquer produto alimentício, obedecendo aos limites máximos de emprego, dependendo da natureza do alimento, sendo que em carnes e produtos cárneos, sua utilização é permitida apenas nas superfícies dos embutidos (BRASIL, 1999).

### 3.4 IMPORTÂNCIA DAS CORES NOS ALIMENTOS

No ser humano os órgãos do sentido captam cerca de 87% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e 4% por meio do olfato, do paladar e do tato. A percepção da cor não se refere apenas a capacidade do homem em distinguir a luz em diferentes comprimentos de onda. A cor é o resultado produzido no cérebro pelo estímulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo distinguir diversas cores (ANGELUCCI, 1988). A percepção das cores é importante, devido ser um dos critérios utilizados na identificação, aceitação ou rejeição de produtos alimentícios e cosméticos (SILVA et al., 2006).

As cores são adicionadas em determinados produtos, principalmente para restituir a aparência original (afetada durante as etapas de processamento, estocagem, embalagem e distribuição), para tornar-lo visivelmente atraente (ajudando a identificar o aroma normalmente associado a determinados produtos) para conferir cor aos desprovidos de cor e para reforçar as cores presentes nesses produtos (STRINGHETA et al., 2001).

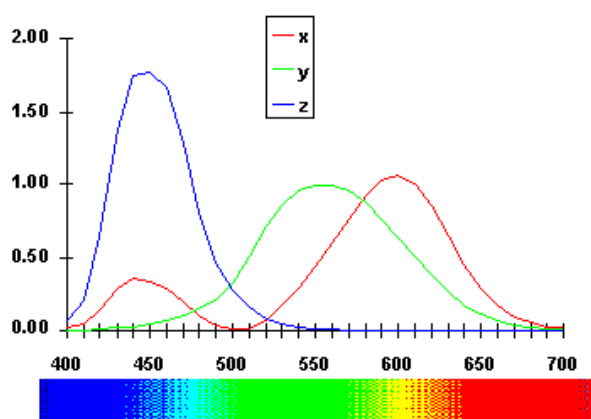
A cor é apreciada não só pelo seu valor estético intrínseco, mas também como base para a identificação e avaliação de qualidade. Além de ser um fator decisivo no momento da escolha de um produto, pois o primeiro contato é feito através da cor (STRINGHETA et al., 2001).

#### 3.4.1 Colorimetria triestímulos

A percepção da cor é produzida pela combinação de três fatores: fonte de luz, tipo de objeto e observador. A mudança de um desses fatores altera a maneira de visualizar a cor de um objeto qualquer. A distinção individual da cor é algo intrínseco do ser humano. No entanto, preferências pessoais nem sempre são adequadas às



necessidades das indústrias para a quantificação deste atributo. Logo, é necessária uma linguagem universal para discutir a cor e suas variações. Esta linguagem comum é fornecida pelos instrumentos de análise de cor (PONTES, 2004). A resposta do olho humano foi padronizada em 1931 e levou ao que é conhecido como sistema CIE: Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage), o qual foi adotado no mundo todo. A Figura 3.4 mostra as curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano.



**Figura 3.4** - Curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano (comprimento de onda em nm).

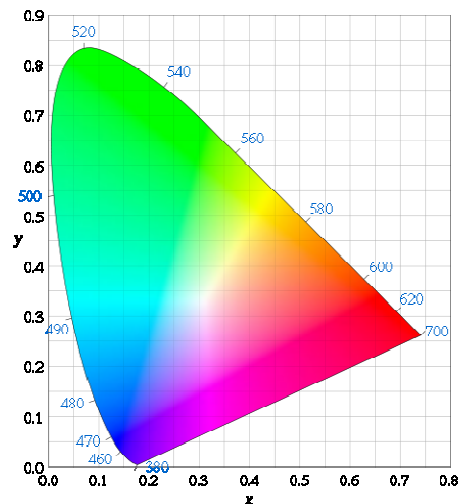
A colorimetria triestímulos consiste na especificação da sensação da cor por unidades matemáticas, através da localização de um ponto em um espaço tridimensional. Dessa forma, a medida de cor por instrumento simula transformações físicas que acontece no sistema visual humano. Trata-se de um processo de decomposição de um fluxo de energia radiante de um objeto em três componentes de um dispositivo sensível, os quais correspondem às três cores primárias vermelho, verde e azul. Esta decomposição se faz dividindo opticamente o fluxo em três partes distintas e dirigindo cada uma na direção de um fotossensor acoplado a um filtro óptico específico. A resposta espectral do fotossensor e a transmitância do filtro afetam a decomposição (LING et al., 1996).

O colorímetro triestímulos é um instrumento simples, que necessita apenas de uma fonte de luz, de três filtros que dupliquem a resposta do olho humano e de um sistema de detecção, conforme as cores primárias, os componentes da luz branca, os quais podem ser combinados para obter qualquer cor.

O método utilizado para expressar a cor de um objeto ou fonte de luz usando notações científicas (números) é denominado de sistema ou espaço de cores. Com isso, obtém-se uma representação gráfica familiar dos valores triestímulos X, Y e Z. A transformação dos valores triestímulos ocorre por meio das Equações 3.1 e 3.2, obtendo-se os valores de x, y que são plotados conforme mostrado na Figura 3.5.

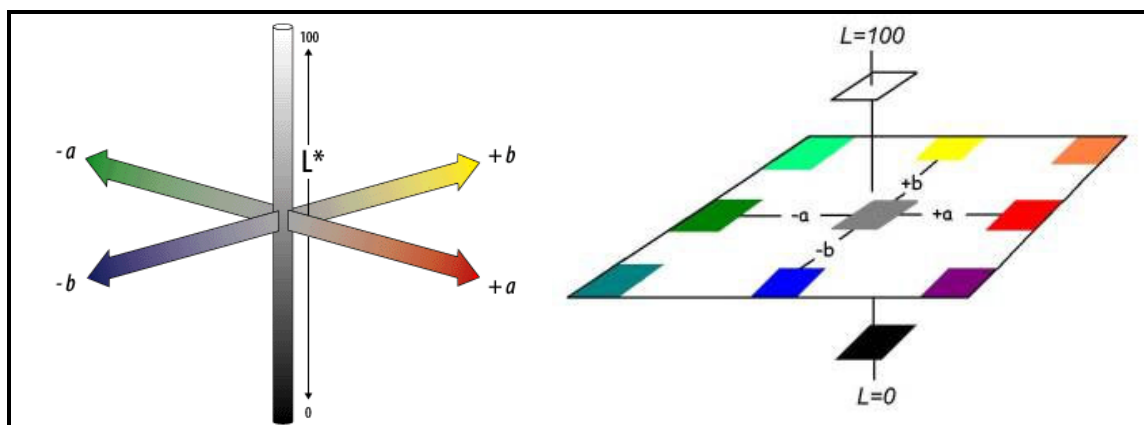
$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (3.1)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (3.2)$$



**Figura 3.5** – Diagrama de cromaticidade.

O sistema de cor (CIE L\*a\*b\*) de Hunter (1987) tem como objetivo aproximar o grau de diferença nos valores medidos, dos graus de diferença de cor percebidos. Onde, a coordenada “L” (luminosidade) expressa o grau de brilho da cor. A coordenada “a” é mensurável em termos de intensidade de vermelho e verde, e a coordenada “b” está relacionada com a intensidade de amarelo e azul. A Figura 3.6 mostra sólidos de Hunter.



**Figura 3.6** - Sólidos de Hunter.

### 3.5 CORANTES NATURAIS

Atualmente, há uma tendência mundial quanto à utilização de produtos elaborados com ingredientes naturais, em substituição aos sintéticos, uma vez que o composto natural é considerado inócuo e o artificial é geralmente tóxico.

Segundo Furtado (2003), o movimento de adesão aos corantes naturais no Brasil justifica um crescimento médio anual no consumo entre 5% e 9%. Observa-se que, de forma geral, além das aplicações já tradicionais dos corantes, surgem novos usos, motivados por desenvolvimentos dos próprios clientes, bem como aplicações onde é possível agregar valor um pouco maior ao produto final, em virtude do uso de corantes naturais.

A preocupação com a integridade dos alimentos fez com que as empresas reduzissem em média, de um ano para três meses, o prazo de validade de seus produtos, o que garante a estabilidade dos corantes naturais, sem considerar que em ambientes secos e sem a incidência de luz direta os mesmos podem manter a cor por muito tempo, chegando a certos casos até um ano (FURTADO, 2003).

#### 3.5.1 Corantes naturais no Brasil

O Brasil reúne capacidade agrônômica e técnica para a produção de matéria-prima necessária à obtenção de corantes. A maioria das indústrias brasileiras percebe a necessidade de desenvolver novos tipos de corantes, com novas tecnologias, e a importância de novas linhas de pesquisas, principalmente nas áreas toxicológicas, de extração e estabilidade (MASCARENHAS; STRINGHETA; LARA,

1999). Nesse aspecto, os grãos de urucum (*Bixa orellana* L.) destacam-se como uma importante matéria-prima encontrada no país, para a obtenção de corantes, devido principalmente às suas características de produto natural, não tóxico, elevado poder tintorial e amplo espectro de cores (FARIA, 1998).

Até o início da década de noventa, o mercado de urucum era muito instável (FRANCO, 2004). Porém, hoje há um crescimento sistemático no seu cultivo, fato decorrente da expansão do mercado, que ainda no final da década de 90, já contava com trinta e cinco indústrias (MASCARENHAS; STRINGHETA; LARA, 1999). Grandes empresas como a dinamarquesa Chr. Hansen, por exemplo, têm contribuído muito, juntamente com a EMBRAPA, para que sejam plantadas as variedades corretas de urucuzeiros, garantindo assim rendimento maior por área plantada, associado a um teor de bixina comercialmente satisfatório (URUCUM, 2001).

Atualmente, o Brasil possui uma produção em torno de 14.000 toneladas (IBGE, 2005), destacando-se como o segundo produtor de urucum, seguido pelo Quênia; sendo o Peru, o maior produtor e exportador (OLIVEIRA, 2005).

Alguns grandes laboratórios trabalham com o objetivo de tornar outros corantes, além do urucum, solúveis em água. Isso é possível com o encapsulamento dos corantes, em bases como: amido, gomas e gelatinas; tornando-os uma emulsão, o que amplia o uso para outros produtos. A Chr. Hansen é um grupo que possui grande interesse em expandir o uso do urucum para um mercado onde havia limitação técnica, desenvolvendo um grupo (grade) resistente a pH ácidos, denominados “*acid proof*”, para tornar o urucum possível de ser aplicado em bebidas carbonatadas e sucos (FURTADO, 2003).

### **3.5.2 Características dos corantes naturais**

Os Corantes naturais podem ser agrupados da seguinte maneira: 1) Matérias-primas naturais; 2) Extratos de matérias-primas; 3) Substâncias corantes naturais extraídas e purificadas; 4) Equivalente sintético de substâncias corantes naturais; 5) Derivados químicos de corantes naturais (NAZÁRIO, 1989).

Colorir alimentos e bebidas é necessário sob vários aspectos:

- Restabelecer a coloração original de produtos cujos constituintes afetam a cor inicial, diminuindo-a;
- Compensar a perda de cor devido ao processamento industrial do alimento;
- Uniformizar a cor do alimento cuja matéria-prima tem flutuação de cor;
- Dar cor a produtos originalmente incolores e não atrativos ao consumidor.

Segundo, Angeluci (1989) há uma série de vantagens e desvantagens referentes ao uso de corantes naturais. Dentre as vantagens atribuídas aos corantes naturais destacam-se:

- A não toxicidade à saúde humana;
- A aceitação do mercado consumidor;
- A coloração mais natural, quando aplicados em alimentos;
- A estabilidade em certos alimentos;
- A viabilidade econômica;
- A solubilidade em óleo, compatibilizando a sua aplicação em alimentos mais gordurosos.

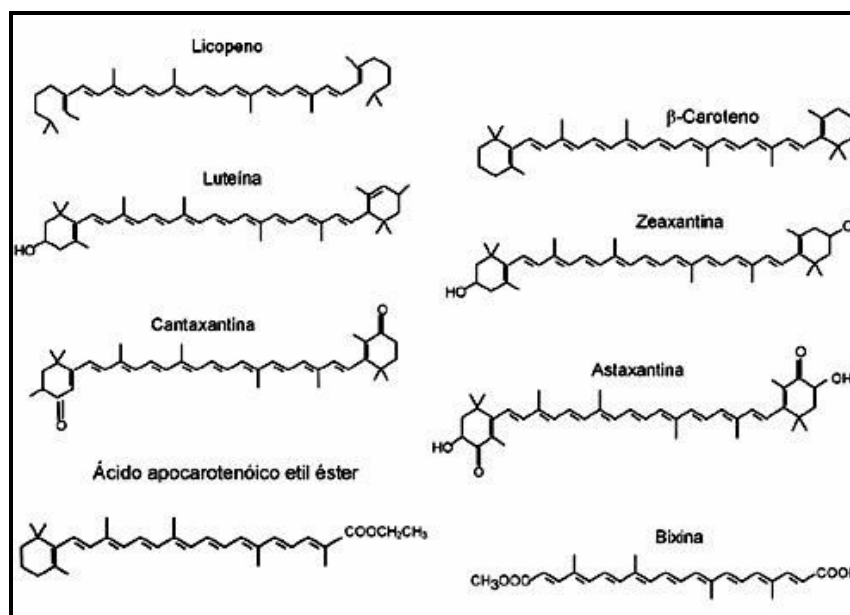
Dentre as desvantagens, destacam-se:

- A instabilidade ao calor – os corantes sintéticos são mais estáveis ao calor, apesar de poder haver degradação em alimentos enlatados;
- A instabilidade ao pH – enquanto os corantes artificiais não sofrem alterações de cor com o pH, os naturais têm restrições;
- A instabilidade à luz – com exceção da indigotina, os demais corantes artificiais são altamente estáveis à luz; já os naturais têm maior suscetibilidade à decomposição ou alteração de cor, em presença de luz;
- A instabilidade ao oxigênio – praticamente os corantes artificiais não sofrem oxidação; os naturais, principalmente os carotenos, em presença de oxigênio, luz e metais, são altamente suscetíveis à oxidação.

### 3.6 CAROTENÓIDES

Os carotenóides são considerados o maior e mais importante grupo de pigmentos naturais e têm sido objeto de um crescente interesse em várias áreas.

São encontrados naturalmente, com exceção da crocina e da bixina, que são tetraterpenóides formados por oito unidades de isopreno, unidas por ligação “cabeça-cauda” (exceto no centro da molécula) com estrutura simétrica e reversão do plano de simetria no centro da molécula (CARVALHO, 1991). Mostrado na Figura 3.7.



Fonte: SILVA (2006).

**Figura 3.7** - Estrutura química de alguns carotenóides.

Existem duas maneiras de classificar os carotenóides. A primeira considera a existência de duas grandes famílias, os carotenos, que são carboidratos, e as xantofilas, que contêm oxigênio na forma de grupos hidroxilas, metoxilas e carboxilas. O segundo sistema divide os carotenóides em três tipos: acíclico (licopeno), monocíclico ( $\gamma$ -caroteno) e bicíclico ( $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno). O nome carotenóide tem sua origem no pigmento da cenoura (*Daucus carota*) (SILVA, 2006).

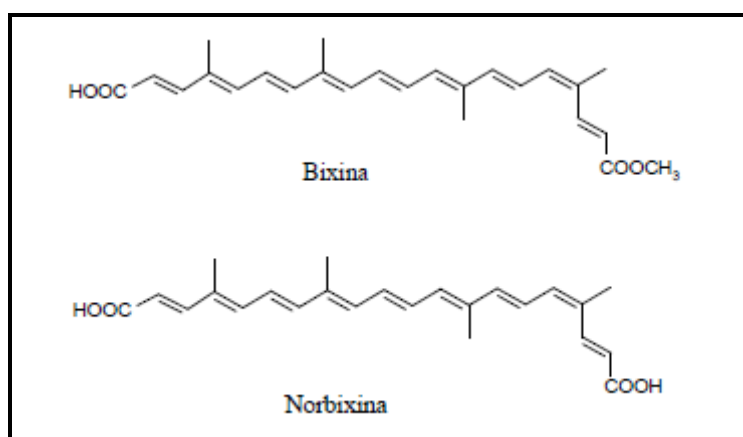
A cor é o resultado da presença de um sistema de ligações duplas conjugadas. Quanto maior o número de ligações duplas conjugadas presentes na molécula, mais a faixa de absorção será deslocada para a região de comprimento de ondas maiores; como conseqüência, a tonalidade tornar-se mais avermelhada. Um mínimo de sete ligações duplas conjugadas é necessário antes que seja perceptível a aparição de uma tonalidade amarelada (CORANTES, 2000).

As restrições de usos de muitos corantes sintéticos e a relativa instabilidade de muitos carotenóides têm levado a um uso crescente do urucum, na forma de

bixina, norbixina e outros “*blends*”, em vários setores processadores de alimentos; de modo mais acentuado o de laticínios (URUCUM, 2001).

### 3.6.1 Bixina e norbixina

A bixina é um apocarotenóide com 25 carbonos que constitui, em média, 2,5% das sementes secas de *Bixa orellana* L. Removendo-se o grupo metil éster da bixina, tem-se a norbixina, um ácido dicarboxílico, de acordo com a Figura 3.8.



Fonte: FARIA (1998).

**Figura 3.8** - Fórmula estrutural dos principais pigmentos do urucum.

O pigmento predominante chamado de *cis*-bixina, é conhecido também como  $\alpha$ -bixina ou bixina lábil, é um mono metílico do ácido carboxílico da *cis*-norbixina, que possui nove ligações olefínicas conjugadas, uma das quais tendo a configuração *cis* (RODRIGUEZ-AMAYA, 1988; TOLEDO et al. 2004).

Os corantes bixina e norbixina apresentam duas configurações estereoquímicas, *cis* e *trans*. A bixina foi o primeiro carotenóide onde se encontrou o isomerismo geométrico. A *cis*-bixina ou a *cis*-norbixina mais instáveis podem ser encontradas em extratos em condições normais, entretanto se a solução for aquecida esses corantes podem sofrer uma transformação parcial para a configuração *trans*, mais estável, conhecidas como isobixina e isonorbixina.

Os carotenóides encontrados na natureza, em sua maioria, possuem a configuração *trans*, a bixina é o único carotenóide que naturalmente é encontrado na configuração *cis* e sua molécula possui dois grupos carboxílicos, um deles é um éster metílico, o que torna a molécula lipossolúvel. Através da hidrólise alcalina do

seu grupamento éster metílico, pode-se preparar o sal hidrossolúvel do ácido dicarboxílico norbixina (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>). Ou seja, do corante bixina podem ser obtidos os demais pigmentos do urucum, como a norbixina (lipossolúvel), o sal da norbixina (hidrossolúvel) e os produtos de degradação térmica (lipossolúvel) de coloração amarela mais estável. Porém, o sal da norbixina (hidrossolúvel) pode ser convertido em norbixina pela precipitação ácida e, nesta forma, o pigmento não é solúvel em água (SILVA, 2006).

Estudos realizados acerca da estabilidade da cis-bixina mostram que este pigmento por possuir um cromóforo, que consiste em um sistema de duplas ligações conjugadas, as quais conferem sua coloração particular, torna o pigmento sensível à luz e a temperatura ambiente, mesmo quando armazenada em ambiente sem iluminação, tanto na forma em pó quanto em uma solução de clorofórmio (RODRIGUEZ-AMAYA, 1988).

A bixina possui importantes propriedades físicas como: ponto de fusão 198°C; máxima absorvância em clorofórmio 503 nm, 469,5 nm, 439 nm; máxima absorvância em dissulfeto de carbono 526 nm, 491 nm, 457 nm; solúvel em acetona, clorofórmio, solução aquosa alcalina; insolúvel em água; pouco solúvel em álcool etílico e propileno glicol. A norbixina possui as seguintes propriedades: ponto de fusão acima de 300 °C; máxima absorvância em dissulfeto de carbono: 527 nm, 491 nm, 458 nm; solúvel em ácido acético glacial; insolúvel em água, álcool, propileno glicol, óleo ou gordura. Possui estabilidade em relação à luz, calor e variação de pH melhores que a bixina (NAKAMURA, 1991).

De acordo com Oliveira (2005), a Tabela 3.4 mostra alguns resultados referentes à solubilidade de bixina e norbixina para alguns solventes orgânicos.

**Tabela 3.4:** Solubilidade da bixina e norbixina em solventes orgânicos.

<b>Solvente</b>	<b>Bixina (mg/mL)</b>	<b>Norbixina (mg/mL)</b>
Clorofórmio	3,75	0,29
Acetona	1,5	1,96
Acetato de etila	0,89	0,76
Metanol	0,38	0,68
Éter etílico	0,37	0,12
Etanol anidro	0,18	1,82
n-hexano	*	*
Éter de petróleo	*	*

Fonte: OLIVEIRA (2005). \* Não detectado por espectrofotometria.



### 3.6.2 Determinação da bixina

O método para a determinação de bixina, utilizando grãos de urucum, foi realizado, através de estudos comparativos, onde cada laboratório, envolvido nesses estudos, analisou a mesma amostra por métodos diferentes. Alguns laboratórios determinaram a bixina diretamente, fazendo a extração com clorofórmio e posterior leitura espectrofotométrica. Outros, determinaram indiretamente, transformando a bixina em norbixina, por meio do tratamento dos grãos com solução de hidróxido de potássio - KOH ou hidróxido de sódio - NaOH e posterior leitura espectrofotométrica. Finalmente após serem testados e analisados quatorze métodos diferentes e realizadas várias reuniões no Instituto Adolfo Lutz, em São Paulo, onde os resultados das análises foram discutidos, comparados e avaliados, realizaram a seleção de dois métodos - KOH e clorofórmio, os quais foram enviados ao Ministério da Agricultura para apreciação e validação dos mesmos (VERÍSSIMO, 2003).

Algumas universidades realizam as análises para os produtos pelo método KOH devido à facilidade na aquisição desse extrator, ao seu baixo custo operacional e maior rigidez no teor final de bixina. Este é o método aceito internacionalmente. Caso os resultados obtidos, por este método, sejam bastante diferenciados, pode-se recorrer ao método do clorofórmio para dirimir alguma dúvida (VERÍSSIMO, 2003).

#### Método KOH

Pesar com precisão de mg, cerca de 25 g de amostra em um erlenmeyer de 500 mL. Adicionar 150 mL de solução de KOH a 5% fervente. Aquecer até ebulição mantendo-a por um minuto. Esfriar em água corrente. Filtrar através de lã de vidro para um balão volumétrico de 1000 mL e lavar o resíduo com 100 mL de água destilada. Repetir o processo de lavagem por mais sete vezes. Completar o volume com água destilada. Retirar uma alíquota de 2 mL desta solução e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, completando-o com solução de KOH a 0,5%. Fazer a leitura em espectrofotômetro a 453 nm, em célula de 1 cm de percurso óptico, usando como branco a solução de KOH a 0,5%.

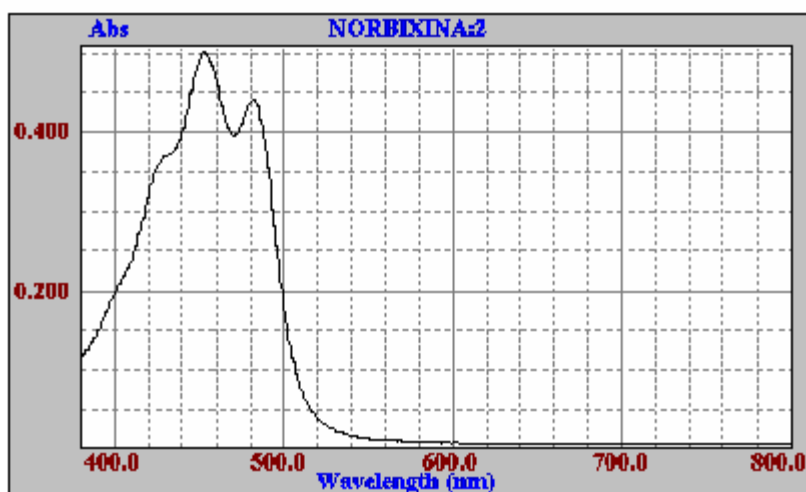
A concentração de norbixina é encontrada usando o coeficiente específico de extinção:

$$E_{1cm}^{1\%} = 3473$$

O teor de norbixina encontrado multiplicando pelo fator 1,037 é igual ao teor de bixina na amostra e deve-se multiplicar esse resultado pelo fator de correção 1,160 para equiparar o teor de bixina encontrado, com o método de Clorofórmio.

Esse fator de correção foi estabelecido através de análises realizadas por laboratórios de nível nacional, em cinco amostras de sementes de urucum, pelos dois métodos em questão (YABIKU; TAKAHASHI, 1991).

Na ausência de um padrão confiável de bixina e norbixina, realizaram-se varreduras para identificar o ponto de máxima absorvância, conforme mostrado na Figura 3.9, que confirmam o valor de 453 nm como o pico máximo para a norbixina, conforme indicado na literatura (SILVA, 2006).



Fonte: SILVA (2006)

**Figura 3.9** – Espectro de ultravioleta - visível de uma amostra de norbixato de potássio em solução alcalina.

### 3.7 EXTRAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM

A extração do corante da semente de urucum, inicialmente era realizada de forma artesanal, onde os grãos eram imersos em água quente, seguidos de evaporação e a massa resultante era comercializada envolta em folhas de bananeira. Com o passar dos anos, os processos envolvidos na extração destes pigmentos utilizam desde solventes até enzimas (CARVALHO, 1989).

De acordo com a forma de extração empregada, podem ser obtidos os seguintes componentes (SATO; IWAKAMI; GODA, 1992 e GHIRALDINI, 1989):

- Bixina: principal componente colorido da extração lipossolúvel. Constitui-se num éster monometílico da norbixina, a qual é produzida através da hidrólise deste éster.
- Norbixina: principal componente colorido da extração alcalina aquosa. O extrato é obtido por hidrólise da bixina, durante a extração.
- Norbixato de sódio ou de potássio: extrato salino produzido quando as sementes são tratadas com soluções de NaOH ou KOH em temperaturas abaixo de 70 °C, resultando em um extrato hidrossolúvel. Este produto é por vezes considerado como um aditivo sintético para alimentos, por ser composto de norbixina e um álcali.
- Extrato concentrado de urucum: corantes na forma bruta extraída, normalmente, utilizando-se solventes orgânicos, visando obter concentrações elevadas de bixina, chegando-se a valores de 20 a 80% deste corante.
- Corante bruto: pó obtido por extração mecânica da semente.

Segundo Takahashi (1987) as principais características dos dois extratos normalmente comercializados são:

- O extrato de urucum lipossolúvel apresenta cor vermelha a castanho-avermelhada, enquanto que o extrato de urucum hidrossolúvel, apresenta cor castanho-avermelhada a castanho, e o pigmento puro apresenta-se normalmente como pó vermelho escuro.
- O extrato de urucum lipossolúvel deve conter no mínimo 0,2% de carotenóides expressos como bixina e o extrato de urucum hidrossolúvel deve conter no mínimo 0,2% de carotenóides expressos como norbixina.

Algumas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de determinar a melhor metodologia de extração da bixina dos grãos de urucum, das quais se destacam:

- Solventes orgânicos, usados isoladamente ou em misturas.
- Soluções alcalinas fortes e fracas, com água.
- Óleos vegetais.
- Água.
- Processos mecânicos (Raspagem ou atrito entre os grãos).

- CO<sub>2</sub> supercrítico.

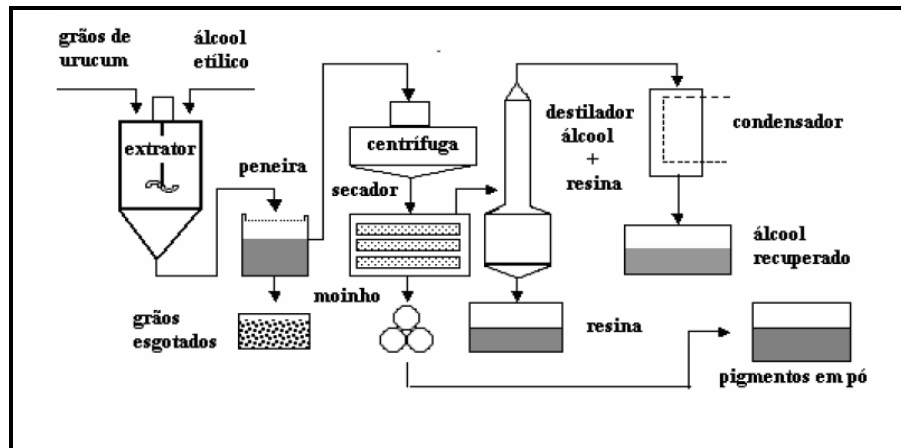
Segundo Carvalho (1989) a vantagem da utilização de solventes orgânicos sobre o uso de soluções alcalinas na extração do corante é que, no primeiro caso, obtém-se a bixina, que é o carotenóide natural do urucum, enquanto no segundo caso há uma transformação química na molécula, dando origem ao norbixato ou norbixina

O norbixato, que é o corante comercializado na forma de sal, permite o uso em alimentos contendo baixos teores de óleo, ampliando a faixa de utilização dos corantes de urucum.

PIMENTEL (1995) cita as soluções aquosas de Hidróxido de Sódio ou Potássio, como as mais utilizadas para a obtenção do extrato alcalino, e realiza testes com solução de Hidróxido de Amônio.

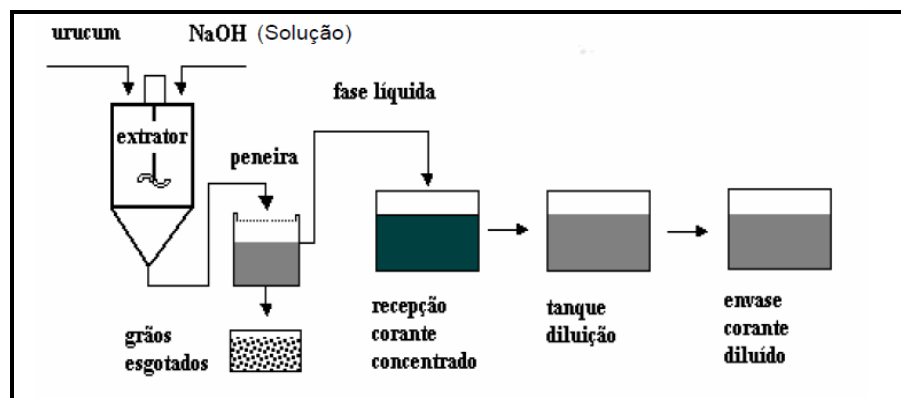
Tecnicamente é possível obter soluções contendo mais de 5% de norbixina, mas na prática 2,5% é o máximo que se obtém, sendo as soluções com aproximadamente, 1% as mais comercializadas. Essas soluções podem também ser desidratadas em "*Spray Dryer*" (atomização), para obter um pó fino, cuja concentração pode chegar a 15%. (URUCUM, 2001).

CANTO (1991) apresenta fluxogramas dos processos de extração de pigmentos de urucum, utilizando solvente orgânico, soluções alcalinas e óleo comestível. Nos três processos, os grãos de urucum são inicialmente pesados e colocados em recipiente extrator provido de agitador, juntamente com o solvente (óleo comestível, álcool ou solução alcalina), permanecendo um tempo determinado sob agitação. Ao final da extração, o material líquido resultante é peneirado, seguindo-se as demais etapas conforme especificado em cada fluxograma, que estão descritos nas Figuras 3.10, 3.11 e 3.12.



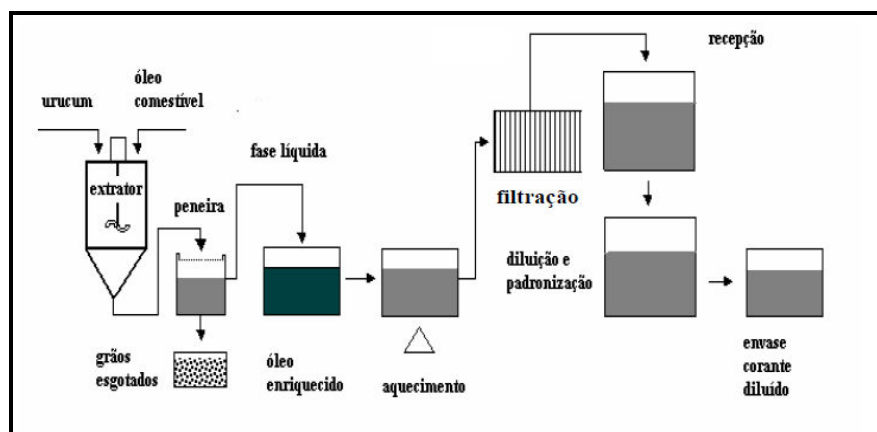
Fonte: FARIA (1998).

Figura 3.10 - Processo de extração de pigmentos de urucum utilizando álcool etílico.



Fonte: FARIA (1998).

Figura 3.11 - Processo de extração de corante de urucum através de soluções alcalinas.



Fonte: FARIA (1998).

Figura 3.12 - Processo de extração de bixina utilizando óleo comestível como solvente.

PÓVOA (1992) utilizando extrações parciais por 1 h, sob agitação vigorosa, avaliou a eficiência da extração do corante de urucum em quatro processos diferentes: 1) com etanol a 95%; 2) água; 3) óleo de soja e 4) solução aquosa de KOH 0,5%; analisando o teor de pigmentos no grão antes e após a extração com cada solvente, conclui que os melhores solventes extratores são o etanol e o KOH, com os quais se obtém aproximadamente 98% de extração dos pigmentos da semente. O produto corante obtido com óleo de soja foi o que apresentou menos impurezas, sendo o produto resultante constituído em cerca de 92,6% por apenas pigmento e óleo. As extrações foram conduzidas à temperatura ambiente, exceto com óleo de soja, que se realizou a 70 °C.

PENNA JR. e FARIA (1995), utilizando etanol, estudaram a influência de parâmetros operacionais no processo de extração de corantes dos grãos de urucum. Observaram que a temperatura, a relação entre massa de semente e massa de solvente e a combinação de ambas, foram as variáveis influentes no rendimento do processo.

CARVALHO (1989) cita que além dos processos de extração por solventes, a bixina também pode ser extraída por processos puramente mecânicos, por meio de técnicas físicas simples de raspagem ou atrito entre grãos que promovem a separação da camada externa rica em bixina. Contudo, esses processos geralmente apresentam baixo rendimento em bixina, em função de que junto com o material corante, muitas impurezas também são arrastadas, comprometendo, assim, a qualidade do produto final.

A extração de bixina também pode ser realizada com fluidos pressurizados como o CO<sub>2</sub> supercrítico, com diferentes pressões e temperaturas. No entanto, apesar de obterem produto com excelente grau de pureza o rendimento do processo foi considerado muito baixo (CHAO et al., 1991).

### 3.8 COSMÉTICOS

A indústria de cosméticos é importante dentro da economia de grande parte dos países desenvolvidos, dentre os quais se inclui o Brasil, contribuindo para a geração de empregos e a redução de desigualdades regionais, através da exploração sustentável de várias espécies do nosso bioma, especialmente na Amazônia (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

Os cosméticos são definidos como substâncias, misturas ou formulações usadas para melhorar ou para proteger a aparência ou o odor do corpo humano. No Brasil, eles são normalmente tratados dentro de uma classe ampla, denominada produtos para a higiene e cuidado pessoal. A Câmara Técnica de Cosméticos da ANVISA (CATEC/ANVISA) realiza o controle, de acordo com a Resolução RDC nº. 211, de 14 de julho de 2005. Os produtos do setor são divididos em 4 categorias e 2 grupos de risco (apresentados a seguir), de acordo as Resoluções 79/2000 e 335/1999 (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

### Categorias

- Produtos para higiene;
- Cosméticos;
- Perfumes;
- Produtos para bebês.

### Grupos de risco

- Risco nível 1 (mínimo): são produtos de higiene pessoal e perfumes cuja formulação é caracterizada por propriedades básicas ou elementares, não comprovados inicialmente e sem informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e suas restrições de uso, devido às características intrínsecas do produto.
- Risco nível 2 (potencial): são produtos de higiene pessoal e perfumes cuja formulação possui indicações específicas, as características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso.

Existem muitos critérios para seleção de uma matéria-prima: disponibilidade, logística de entrega e de distribuição, vida útil, possibilidade de estocagem, versatilidade da embalagem em que é fornecida, possibilidade de substituição por outra matéria-prima, condições do processamento industrial, toxicidade, riscos ambientais. Atualmente, o mercado dá importância à origem das matérias-primas, ou seja, se provêm de fontes naturais (orgânicas) ou sintéticas renováveis ou se são produzidas sob princípios sociais e ambientais de sustentabilidade. A escolha das matérias-primas é crucial, porque essas representam aproximadamente 65% do custo direto de produção de um cosmético. A Tabela 3.5 apresenta algumas

substâncias químicas que são muito usadas na fabricação de cosméticos (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

**Tabela 3.5:** Matérias-primas utilizadas na indústria de cosméticos.

<b>Classificação</b>	<b>Função</b>	<b>Exemplos de produtos</b>	<b>Aplicação</b>
Excipientes	Antioxidantes	Betacarotenos, propilgalatos e sulfitos.	Cremes antienvelhecimento, protetores solares corporais e labiais, tinturas para cabelos.
Excipientes	Bases solventes	Butano, etanol, dimetiléter, acetato de etila e acetona.	Esmaltes, desodorantes em aerosol, perfumes.
Excipientes	Controle de pH	Borato de sódio, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido láctico.	Vários cosméticos de base aquosa.
Excipientes	Tensoativos e surfactantes	Álcool etílico, ácido oleico, polisorbatos, cloreto de cetilpiridínio, alquilfenóis.	Condicionadores, cremes e loções faciais, protetores solares, sabonetes líquidos.
Princípios ativos	Agentes Bloqueadores de UV	Benzofenonas, tocoferóis, melaninas, óxido de titânio, óxido de zinco, vitamina A (retinol).	Cremes antienvelhecimento, protetores solares corporais e labiais, shampoos de uso diário e de proteção da cor, tinturas para cabelos.

Fonte: GALEMBECK e CSORDAS (2009)

As matérias-primas são classificadas como excipientes ou princípios ativos. Excipiente é todo aquele material inerte adicionado a uma formulação que lhe confere consistência para que a formulação possa ser aplicada, manipulada e embalada apropriadamente. Os excipientes são essenciais na produção dos cosméticos porque proporcionam diferentes veículos de aplicação, com distintos tamanhos, volumes e características (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

Os princípios ativos são as substâncias que efetivamente atuam e promovem modificações sobre o órgão em que o cosmético será aplicado e cujas quantidades necessitam ser controladas em virtude dos limites aceitáveis de aplicação, da sua toxicidade, das consequências de doses excessivas, de possíveis efeitos colaterais e da possibilidade de sensibilização e reações alérgicas (GALEMBECK; CSORDAS, 2009). A função das matérias-primas, dentro das formulações, é apresentada abaixo.



## Agentes antienvhecimento e bloqueadores de UV

Cosméticos podem ser enriquecidos com melanina em sua formulação tópica (para aplicação direta na pele) e uma nova forma de produtos contendo melanina foi desenvolvida para ingestão oral visando um aumento da sua concentração basal na pele e ao desenvolvimento de um bronzeado uniforme e de maior tempo de duração, em contato com a luz UV. Atualmente, os pesquisadores estão trabalhando profundamente no desenvolvimento de protetores solares de elevada cobertura que sejam transparentes, bastante resistentes à água e que permaneçam por longo período na pele sem a necessidade de reaplicação (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

## Antioxidantes

Cosméticos com base oleosa, quando expostos ao ar ou à luz por longo tempo, podem degradar por oxidação, gerando o desagradável odor de “ranço”. Para combater a oxidação, são adicionados os antioxidantes. As reações de oxidação também podem ocorrer sob ação da luz ultravioleta. Portanto, na grande maioria dos cosméticos também são adicionados bloqueadores de UV, ou seja, substâncias que apresentam a capacidade de absorver esses raios antes que eles possam atacar os lipídios da base oleosa. Os cosméticos de base aquosa ou solvente são menos susceptíveis ao ataque do UV. Os agentes que absorvem o UV também protegem outros componentes sensíveis das formulações, como as vitaminas, os pigmentos e corantes e as essências (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

## Bases oleosas

Muitas substâncias usadas em cosméticos são insolúveis em água, mas são dissolvidas por óleos, usados como base de formulações. As bases oleosas mais comuns são os óleos vegetais, especialmente os de oliva e de soja. Quando os ingredientes líquidos são aquosos ou pré-dissolvidos em água, eles serão insolúveis ou parcialmente solúveis nos óleos e haverá a formação de emulsões. Essas emulsões podem ser dos ingredientes na base (água/óleo) ou da base nos ingredientes (óleo/água). Isso determina as propriedades de espalhamento e a

sensação de oleosidade ou de hidratação da formulação (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

### Bases solventes

Sólidos, líquidos e gases usados na produção de cosméticos, que não são solúveis em água, podem ser dissolvidos por líquidos orgânicos cujo ponto de ebulição esteja próximo da temperatura ambiente. No momento da aplicação do cosmético sobre a pele, axilas ou outras partes do corpo, o solvente evapora rapidamente sem deixar resíduos, dando a sensação de refrescância e de secura no local da aplicação. Solventes apropriados para cosméticos são atóxicos, ambientalmente seguros, pouco inflamáveis, inodoros, de baixa densidade e, no caso dos solventes polares, não podem formar peróxidos quando em contato com o ar ou com a luz solar (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

### Corretores de pH

Uma das propriedades mais importantes de um cosmético é o pH, que deve ser o mais próximo possível do pH natural da região onde será aplicado. Enquanto cremes e loções para aplicação na pele devem ter pH próximo de 4, outros cosméticos como maquiagens para os olhos devem ter pH em torno de 7. Sabonetes e desodorantes íntimos devem ter pH ainda menor do que 4, para terem ação bactericida. Desodorantes antitranspirantes, devido aos sais de alumínio presentes em sua composição, possuem pH mais básico. O pH é ajustado usando ácidos orgânicos fracos, como os ácidos láctico, ascórbico e cítrico. Quando é necessária uma alcalinização, ela é feita com hidróxido de alumínio ou bórax (borato de sódio) (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

### Tensoativos e surfactantes

Os tensoativos são substâncias que reduzem a tensão superficial da água permitindo a formação de emulsões estáveis e a preparação de misturas uniformes de substâncias químicas imiscíveis. Os surfactantes são compostos orgânicos formados por moléculas possuidoras dos grupos polares e apolares que respectivamente atraem e repelem água, sendo simultaneamente solúveis em água

e em solventes orgânicos. Dependendo da existência ou não de cargas elétricas em sua estrutura, dividem-se entre iônicos e não-iônicos (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

### 3.9 ESTABILIDADE DO CORANTE DE URUCUM

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em relação aos carotenóides, especialmente bixina e norbixina. Alguns fatores como pH, luz, oxigênio, temperatura, atividade de água são determinantes na degradação dos corantes, mas em relação à aplicação em alimentos, destacam-se:

- A temperatura acima de 120 °C afeta consideravelmente a estabilidade do corante;
- A variação de pH afeta a bixina modificando a coloração do corante, passando de amarelo-alaranjado para uma tonalidade rosa em baixo pH;
- A exposição ao ar não apresenta problemas;
- A estabilidade à luz, apesar de ser um carotenóide, pode ser considerada de média a alta.

A bixina é estável na presença de agentes redutores e oxidantes, superando algumas das desvantagens dos corantes sintéticos do tipo azo, os quais têm elevada reatividade em relação aos agentes oxidantes (cloro, hipoclorito), e redutores (dióxido de enxofre, ácido ascórbico e cítrico, e alguns flavorizantes).

A norbixina é conhecida por sofrer precipitação em produtos ricos em íons de cálcio, ou de alta acidez, ou simplesmente mantidos em baixas temperaturas. Reage com proteínas, ligando-se a elas, com uma ligeira mudança de cor para uma tonalidade entre o pêssego e o vermelho. Essa propriedade de ligar-se às proteínas é particularmente interessante para dar cor em produtos, de forma localizada, sem que haja invasão de corantes nas partes vizinhas (URUCUM 2001).

### 3.10 VIDA-DE-PRATELEIRA

A inaceitabilidade de um produto pode estar relacionada a diversos aspectos, entre eles: a presença de microorganismos patogênicos e deteriorantes, alterações

na coloração, odor, sabor e textura do alimento, perda do valor nutricional e contaminação de metais ou monômeros provenientes da embalagem (PADULA, 2002).

Segundo FU e LABUZA, 1997 a perda de qualidade nos alimentos pode ser representada matematicamente pelas equações 3.3 e 3.4:

$$\frac{-dC}{dt} = kC^n \quad (3.3)$$

$$f(C) = kt \quad (3.4)$$

Onde:

C é o fator de qualidade medido;

f(C) é a função qualidade;

t é o tempo decorrido;

k é a constante da reação;

n é a ordem da reação;

$\frac{dC}{dt}$  é a de variação de C em função do tempo.

A maior parte das degradações nos alimentos que têm sido estudadas é essencialmente, caracterizada de ordem zero ou de primeira ordem (LABUZA, 1984).

### 3.11 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO

A atividade estatística mais importante não consiste em analisar dados, e sim planejar experimentos em que esses dados sejam obtidos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se deseja obter (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Experimentos projetados são utilizados com o principal objetivo de estudar o efeito, na variável resposta, da combinação de dois fatores de controle. Um dos

casos de experimentos projetados é chamado de  $2^k$ , onde  $k$  representa o número de variáveis e 2 o número de níveis, ou seja, valores e qualidade que as variáveis podem assumir. Experimentos fatoriais desse tipo são muito utilizados em laboratórios ou locais onde as fontes externas de variação são geralmente muito bem controladas.

É necessário um grande número de combinações de testes experimentais para realizar um projeto experimental. São muito utilizados, pela viabilidade econômica, projetos experimentais fracionários onde são desprezados os efeitos de mais alta ordem, que normalmente na prática, não influenciam significativamente a variável de resposta e diminuem o número de experimentos (COSTA; FARIA, 1998).

Para tornar possível a análise estatística é comum que sejam feitos alguns ensaios no ponto central do espaço experimental. Com esses pontos centrais podemos obter informações muito úteis sobre o comportamento das variáveis de resposta entre os níveis, além de comprovar a qualidade da repetibilidade do processo. No entanto, esse procedimento não é possível em ensaios com alto custo e grande demanda de equipamentos e/ou de tempo (RODRIGUEZ; IEMMA, 2005).

A metodologia chamada de Metodologia da Superfície de Resposta (MSR), em inglês conhecida como *Response Surface Methodology* (RSM), devido ao seu grande poder de análise, foi esquematizada segundo KHURY & CORNELL (1987), por J. Wishart, C. P. Winsor, E. A. Mitscherlich, F. Yates e desenvolvida por G.E.P. BOX e K.B. Wilson e outros colegas do *Imperial Chemical Industries*, na Inglaterra. O seu objetivo foi explorar relações existentes entre algumas variáveis que supostamente interferem no processo (conhecidas variáveis de entrada, variáveis independentes ou variáveis controláveis) com uma variável resposta (conhecida como variável dependente), tal como o rendimento do processo. Desde então vem sendo amplamente empregada em diversos campos, como engenharia química, otimização de processos e pesquisas na agricultura e na biologia, em simulação computacional. Pode inclusive, ser aplicada em qualquer procedimento experimental.

A metodologia de superfície de resposta consiste, portanto, de um conjunto de técnicas utilizadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais variáveis de respostas, como rendimento, viscosidade, etc. e outras variáveis de entrada, como tempo, temperatura, concentração, catalisador, entre outras (TAQUEDA; COSTA; FARIA, 1998).

A técnica vem sendo empregada para responder questões do tipo:

- Como uma resposta particular é afetada por um dado conjunto de variáveis de entrada em um espaço amostral de interesse?

- Que conjunto de condições específicas das variáveis de entrada produz, simultaneamente, as especificações desejadas para a resposta estudada?

- Que valores específicos das variáveis de entrada produzem um rendimento máximo para uma resposta específica, e qual a superfície de resposta que contém esse máximo?

Como exemplo podem-se citar alguns trabalhos desenvolvidos com a utilização desta técnica entre outros, obedecendo a sequência: Autor (ano), título do trabalho e resumo (modificado).

SCHMALKO, M. E.; RAMALHO, L. A.; MORAWICKI, R. O. (1996) estimaram o tempo de secagem de folhas e caules, com dois métodos, a equação de Fick e o Método de Superfície de Resposta. Os resultados mostraram que a RSM apresentou melhores estimativas do que a equação de Fick. Os erros médios foram de 8,60% e 24,45% para folhas e 9,64% e 24,86% para caules, respectivamente, para ambos os métodos.

FARIA (1998) analisou a secagem de sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), e estimou as condições ótimas do processo em função de variáveis operacionais do processo de secagem convectiva em leito fixo. Avaliou o comportamento termodinâmico das sementes durante o processo de dessorção de umidade através do método estático, utilizando-se soluções aquosas saturadas, no intervalo de 15 a 80 °C em ambientes com umidades relativas na faixa de 7 a 75%. Foi verificado que as sementes de urucum podem ser conservadas com maior estabilidade em ambientes com umidade relativa de 60%. A quantificação da influência das variáveis de entrada do processo nos teores finais de umidade e bixina das sementes e a identificação do ponto ótimo é realizada através de técnicas de planejamento fatorial fracionário, metodologia de superfícies de resposta, análise canônica e função desejabilidade. Verifica-se que o conteúdo de umidade final das sementes pode ser estimado por um modelo polinomial de segunda ordem em função da temperatura e

vazão mássica do ar e do tempo de secagem; e que o teor final de bixina é influenciado significativamente apenas pelo tempo de secagem, sendo descrito adequadamente por um modelo linear.

CARVALHO, P. R. N.; COLLINS, C. H.; CARVALHO, C. R. L. (2001) desenvolveram a otimização da tecnologia de produção do corante carmim de cochonilha. Os resultados obtidos, por meio da utilização de planejamentos fatoriais fracionais, delineamento simplex e estudos de superfícies de respostas, indicaram um rendimento total do processo maior que 70%, superior aos encontrados na literatura para condições semelhantes, com um teor de ácido carmínico próximo a 43%. A coloração do produto obtido foi mais escura do que a da amostra comercial utilizada como referência.

FERREIRA (2001) estudou o processo de tingimento de fibras vegetais e quantificou o poder de fixação da cor no substrato por meio de mordente químico ácido cítrico, utilizando extratos alcalinos de urucum (*Bixa orellana* L.) como solução corante. Após o tingimento das fibras de curauá (*Ananás erectifolius*) submetidas à incidência de luz ultravioleta e incandescente, a estabilidade do corante utilizado no tingimento foi avaliada com base em um projeto fatorial de experimentos completo em dois níveis, com o teor de bixina da solução corante como variável de resposta. As variáveis individuais de entrada e as combinações binárias que foram estatisticamente significativas na resposta e foi proposto um modelo não linear representativo do processo.

SILVA (2006) avaliou a otimização estatística do processo de obtenção de corantes em pó, a partir de grãos de urucum (*Bixa orellana* L.), utilizando um protótipo de extrator por recirculação de solventes. As variáveis de entrada empregadas foram: soluções de KOH, tempo de extração e relação volume de solvente e massa de sementes e as variáveis de resposta: rendimento em massa de corante e rendimento em bixina. A análise dos dados é realizada com base na metodologia de superfícies de resposta, a partir de um planejamento fatorial completo, em dois níveis, com auxílio do aplicativo Statistica 5.0. Verificou-se que o rendimento em massa de corante foi estimado por um modelo de primeira ordem, em função das variáveis de entrada estatisticamente significativas e o rendimento em bixina foi estimado por meio de um modelo polinomial de segunda ordem.

SILVA (2008) realizou a otimização de extração de antocianinas a partir da casca do mangostão, empregando-se inicialmente um planejamento fatorial  $2^2$  para

a obtenção das variáveis de resposta Rendimento (REND) e quantificação de antocianinas totais (AT), em função das variáveis operacionais de entrada: relação entre casca de mangostão/volume de solução extratora (Rel) e tempo utilizado na referida extração (Temp). Por meio da técnica de modelagem e deslocamento propõem-se um modelo quadrático obtido por metodologia de superfície de resposta, a partir de um planejamento composto central. Maiores rendimentos e teores de antocianinas totais são obtidos para Rel 30:700 e Temp 54 min.

### 3.12 FUNÇÃO DESEJABILIDADE GLOBAL

A função desejabilidade global é um método muito utilizado na indústria para a otimização de processos com múltiplas respostas. O método proposto por Derringer e Suich (1980), baseia-se no conceito de que a qualidade de um processo ou produto, com múltiplas características de qualidade, é completamente inaceitável, quando pelo menos uma destas características se encontra fora de alguns limites desejados num intervalo de (0 – 1), onde 0 corresponde a um valor inaceitável e 1 o ótimo alcançável.

A desejabilidade global (D) pode ser quantificada por meio da equação 3.5, como sendo a média geométrica das m desejabilidades individuais.

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 d_3 \dots d_m} \quad (3.5)$$

Em que:

M é o número de respostas. Se qualquer resposta  $d_m$  for totalmente indesejável ( $d_m = 0$ ), então a desejabilidade global é igual à zero.

Dependendo da resposta que se deseja obter, ou seja, se deve ser maximizada, minimizada ou um valor intermediário, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas. A otimização numérica pode ser obtida por meio de programas computacionais específicos disponíveis no mercado, como por exemplo, os aplicativos *Statistica*® e *Design Expert*®. O programa *Statistica 7.0*, utiliza uma classe de funções desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que é baseada no seguinte princípio: seja  $L_i$ ,  $L_s$  e M os valores inferior, superior e



mediano, respectivamente, os quais são desejados para a resposta  $\hat{Y}$ , com  $L_i \leq M \leq L_s$ .

Se a resposta é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é indicada na equação 3.6:

$$d = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y} < L_i \\ \left( \frac{\hat{Y} - L_i}{M - L_i} \right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{Y} \leq M \\ \left( \frac{L_s - \hat{Y}}{L_s - M} \right)^t & \text{se } M \leq \hat{Y} \leq L_s \\ 0 & \text{se } \hat{Y} > L_s \end{cases} \quad (3.6)$$

Os expoentes  $s$  e  $t$  determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Para  $s = t = 1$ , a função desejabilidade aumenta linearmente com  $M$ ; para  $s < 1$ ,  $t < 1$ , a função é convexa; e para  $s > 1$ ,  $t > 1$ , a função é côncava.

Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida de acordo com a equação 3.7:

$$d = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y} < L_i \\ \left( \frac{\hat{Y} - L_i}{M - L_i} \right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{Y} \leq M \\ 1 & \text{se } \hat{Y} > M \end{cases} \quad (3.7)$$

Em que  $M$ , neste caso, é interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta.

Finalmente, para minimizar a resposta, utiliza-se a equação 3.8.

$$d = \begin{cases} 1 & \text{se } M < \hat{Y} \\ \left( \frac{L_s - \hat{Y}}{L_s - M} \right)^t & \text{se } M \leq \hat{Y} \leq L_s \\ 0 & \text{se } \hat{Y} > L_s \end{cases} \quad (3.8)$$

A desejabilidade, portanto, consiste em três etapas:

- Conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as respostas;
- Definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta;
- Maximizar a desejabilidade global D, em relação aos fatores controlados.

Como exemplo, pode-se citar alguns trabalhos desenvolvidos que utilizaram esta técnica, obedecendo a sequência: Autor (ano), título do trabalho e descrição do processo de otimização utilizado.

COSTA (2003) estudou em sua tese a Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico, realizando a otimização numérica via função desejabilidade global e como respostas obteve que o crescimento máximo dos péletes foi obtido na vazão de suspensão de 6 mL/min, e temperatura do ar de entrada de 60 °C. O aumento máximo de massa foi adquirido para uma concentração de sólidos em suspensão de 17% e o aumento máximo de tamanho para uma concentração de sólidos em suspensão de 18,25%. Nestas condições, o aumento de massa foi predito em 2,88 kg de revestimento por kg de sementes, e o aumento de tamanho foi predito em 1,59 vezes o tamanho inicial das sementes.

ANDRADE (2009) analisou em sua dissertação a Otimização Experimental da Destilação do Óleo Essencial de *Piper aduncum* L. Por Arraste com Vapor, e obteve por meio da função desejabilidade global um valor calculado de 99,24% considerado aceitável e excelente, proporcionando a estimativa correta do ponto ótimo de operação para as variáveis de entrada: carga (32 g) e tempo (102 min.), obtendo-se neste ponto as respostas: Rendimento (4,92%) e Dilapiol (69,15%).

BENTES (2010) examinou em sua dissertação a Avaliação do Potencial de Obtenção de Pigmento Azul a Partir de Frutos de Jenipapo (*Genipa americana* L.) Verdes, realizando a otimização através da função desejabilidade global, onde obteve resultados que indicaram como ponto ótimo do planejamento as seguintes condições de extração: 0% de etanol (extração com água), 53 °C, 75 min. e pH 7,0. O extrato obtido a partir desses parâmetros atingiu 102,65% do esperado para o pigmento azul e 61,18% do esperado para genipina.

Esses trabalhos comprovam que essa ferramenta é bastante útil, pois permite a verificação das influências das variáveis do processo de forma sistemática e a determinação da melhor condição operacional.

## Capítulo 4

### MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foram amostras de um cultivo racional de um híbrido de urucum, tipo F1/01 do ano de 2004, provenientes da EMBRAPA – AMAZÔNIA ORIENTAL. Os grãos estão expostos na Figura 4.1.



**Figura 4.1** - Grãos de urucum.

A colheita foi realizada com tesoura de poda, de frutos que ainda não apresentavam aspectos de secos. As cápsulas foram acondicionadas em sacas de polipropileno trançado e transportadas até o laboratório de Engenharia Química da UFPA.

##### 4.1.1 Pré-processamento

###### Pré-secagem:

As cápsulas foram separadas dos talos e folhas, sendo acondicionadas em bandejas metálicas com área de 1 m<sup>2</sup>, e expostas à secagem natural à sombra por 72 horas, na Usina de Produtos Naturais (USIPRON) da Universidade Federal do Pará, na temperatura média de 28 °C (temperatura ambiente) e umidade relativa média do ar 75%, até alcançar o teor de umidade 42% b.u.

### Descapsulamento:

Foi realizado manualmente, sendo que os grãos foram separados das cápsulas cuidadosamente para que não houvesse perda significativa de massa corante por atrito. Em seguida os grãos foram acondicionados em bandejas de alumínio de 40 cm x 60 cm.

### Secagem:

A secagem dos grãos foi realizada em secador de bandejas, em escala piloto, marca FABBE, com circulação forçada de ar, a temperatura média de 60°C por 24 h até alcançar o teor de umidade desejado (aproximadamente 10% b.u.).

### Seleção e peneiramento:

Após a secagem, os grãos foram submetidos ao processo de limpeza e separação manual. Em seguida, foi realizado o peneiramento utilizando uma série de peneiras Tyler, da marca Petrodidática na seqüência decrescente de aberturas (mm): 5,60; 4,00 e 2,36 sobre agitador (rot-up) de peneiras digital, marca Berfel, por 10 minutos, a partir de uma amostra inicial para se estimar o diâmetro médio dos grãos.

### Acondicionamento e armazenagem:

Os grãos foram pesados e acondicionados em sacos duplos de papel Kraft. Em seguida, foram armazenados à temperatura de -2 °C, até a realização dos experimentos e análises.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Caracterização física e química dos grãos de urucum

As análises físicas e químicas foram efetuadas com base em métodos padronizados, sendo retiradas amostras em triplicata (para determinação do teor de umidade e teor de bixina) do material utilizado. As análises efetuadas e as referências metodológicas estão indicadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Análises efetuadas e referências metodológicas.

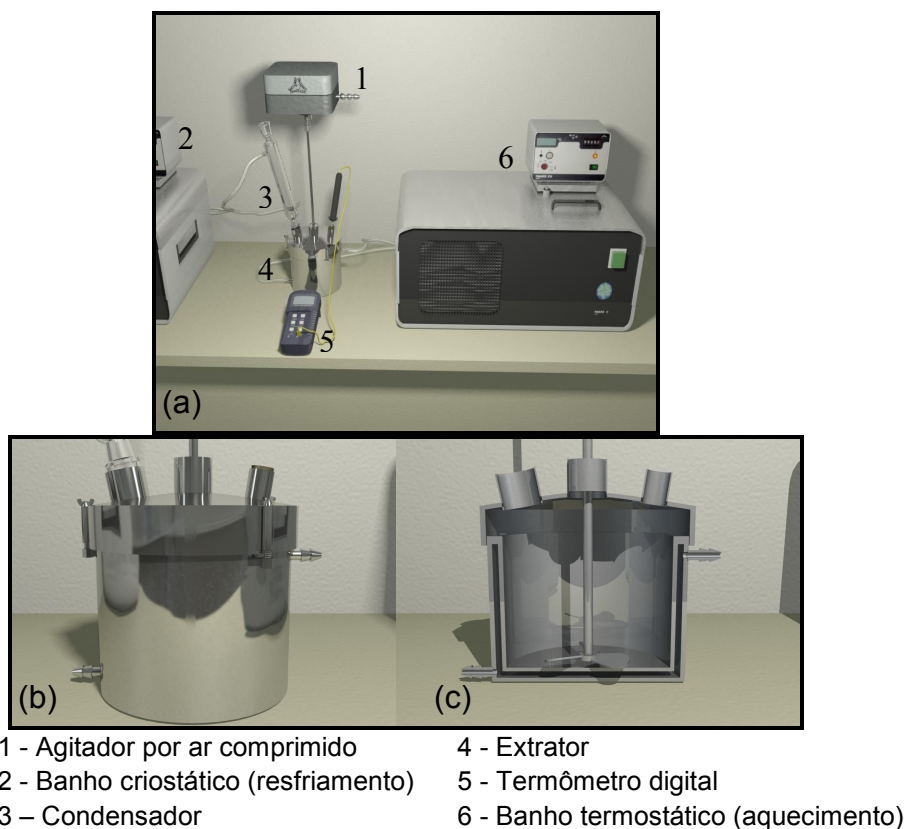
<b>Análises químicas e físicas dos grãos</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
Granulometria	Técnica de Peneiramento	(FARIA, 1998)
Umidade	Aquecimento em estufa a 105 °C por 24 h	(AOAC, 1997)
Bixina	Reação de Bixina com KOH	(YABIKU, TAKAHASHI, 1991)

#### 4.2.2 Análise de bixina

Neste trabalho para a análise de bixina nas amostras foi escolhido o método KOH (marca Quimex), pela sua precisão e por necessitar de um menor número de amostras.

#### 4.2.3 Extração do corante de urucum

Para realizar a extração do corante de urucum foi utilizado um extrator por solvente, com agitação e refluxo em escala de laboratório, construído em aço inoxidável, localizado no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da Universidade Federal do Pará, ilustrado nas Figuras 4.2 e 4.3.



**Figura 4.2** - (a) Maquete digital do extrator (sem escala), (b) vista exterior do extrator e (c) vista interna do extrator.



**Figura 4.3** - Extrator utilizado

O solvente de extração utilizado foi o álcool etílico pela facilidade de obtenção, baixo custo, quando comparado com outros solventes. Além de apresentar baixa toxicidade, baixo ponto de ebulição, propriedades bactericidas e ainda pela seletividade, ou seja, solubiliza a oleoresina e muito pouco a bixina (PRENTICE-HERNANDEZ e RUSIG, 1992).

#### Procedimentos iniciais

O extrator foi preparado acionando-se, primeiramente, o banho criostático, modelo F3-C, marca HAAKE, com *set point* em 15 °C e em seguida o banho termostático de circulação, modelo N3, marca HAAKE, verificando por meio de um termômetro digital, modelo DM6802B com sensor tipo K, a temperatura de extração desejada, posteriormente é inserido um volume de álcool etílico hidratado 92,8° TNPM, marca Santa Cruz. Logo, o extrator é alimentado com uma amostra de 100 g de grãos de urucum, pesados em balança eletrônica (marca Bioprecisa, modelo BS3000A, com precisão de 0,1g) retirando-se a parte superior que em seguida é repostada, fechando-se o aparelho e finalmente, liga-se o agitador por ar comprimido, marca Labor-Ruhrwerk.

## Corridas experimentais

A extração do corante de urucum é efetuada em batelada por 1 h. Sendo que, o extrato obtido posteriormente é filtrado com lã de vidro e tem seu volume determinado com auxílio de uma proveta para verificar o volume de solução final. Em seguida, coloca-se a solução em um bandeja de alumínio de 40 cm x 60 cm localizada dentro de uma capela, marca Quimis<sup>®</sup>, finalmente é levado para um secador de bandejas, em escala piloto, marca FABBE, com circulação forçada de ar, à temperatura média de 60 °C, por 48 h, para a obtenção do corante em pó.

Transcorrido o tempo necessário para a obtenção do corante em pó a amostra é retirada do secador e pesada. Para o cálculo do rendimento em corantes totais, é utilizada a Equação 4.1.

$$Rd = \frac{Mf}{Mi} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Onde:

Rd é o rendimento de corantes totais (% b.u.);

Mf é a massa final obtida (corante em pó) em (g);

Mi é a massa inicial de amostra sólida (grãos) em (g).

Após o procedimento para a obtenção do rendimento em corantes totais é realizada a raspagem do material sólido da bandeja, para a realização da análise de bixina, utilizando para a leitura das absorbâncias um Espectrofotômetro UV-visível marca GBC, modelo 916.

### **4.2.4 Planejamento experimental da extração**

A influência das variáveis operacionais de entrada temperatura (T) e relação carga/solvente ( $\phi$ ) no processo de extração de corante de urucum, foi avaliada por meio de testes experimentais utilizando-se a técnica estatística de Planejamento Fatorial de Experimentos, com assistência do programa Statistica<sup>®</sup> 7.0 da Statsoft-USA, no auxílio e interpretação dos efeitos no rendimento em corantes totais (Rd) e teor de bixina (Tb), consideradas variáveis de resposta.



As variáveis de entrada e seus respectivos níveis estão expostos na Tabela 4.2, conforme a referida técnica.

**Tabela 4.2:** Variáveis de entrada e suas respectivas codificações.

Variáveis Originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura (T)	X <sub>1</sub>	°C	30	50	70
Carga/solvente (φ)	X <sub>2</sub>	g/mL	1:7	1:5	1:3

A matriz de planejamento com valores das variáveis de entrada codificadas, e as variáveis de resposta (rendimento em corantes totais e o teor de bixina) de forma literal, consta de 4 corridas do planejamento fatorial com 4 réplicas e 2 corridas no ponto central, num total de 10 experimentos, como mostra a Tabela 4.3. Em todos os experimentos de extração foram mantidos constantes os parâmetros: teor de umidade inicial dos grãos de urucum (10 % b.u.), carga de grãos (100 g), tempo de extração (1 hora), temperatura da água de refrigeração do condensador (15°C) e agitação no leito (100 rpm).

Embora a matriz esteja na forma padronizada, segundo Box, Hunter e Hunter (1978), as corridas foram realizadas de forma aleatória. Na análise e na interpretação dos dados utilizou-se a confiança de 95% (nível de significância 0,05) e erro puro.

**Tabela 4.3:** Matriz de planejamento.

Corridas	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Rd (%)	Tb (%)
01	-1	-1	Rd <sub>1</sub>	Tb <sub>1</sub>
02	1	-1	Rd <sub>2</sub>	Tb <sub>2</sub>
03	-1	1	Rd <sub>3</sub>	Tb <sub>3</sub>
04	1	1	Rd <sub>4</sub>	Tb <sub>4</sub>
05	-1	-1	Rd <sub>5</sub>	Tb <sub>5</sub>
06	1	-1	Rd <sub>6</sub>	Tb <sub>6</sub>
07	-1	1	Rd <sub>7</sub>	Tb <sub>7</sub>
08	1	1	Rd <sub>8</sub>	Tb <sub>8</sub>
09	0	0	Rd <sub>9</sub>	Tb <sub>9</sub>
10	0	0	Rd <sub>10</sub>	Tb <sub>10</sub>

X<sub>1</sub>, T (°C) = Temperatura; X<sub>2</sub>, φ (g/ml) = Relação carga/solvente.  
Rd (%) = Rendimento em corantes totais; Tb (%) = Teor de bixina.

#### 4.2.5 Estudo da estabilidade do corante de urucum

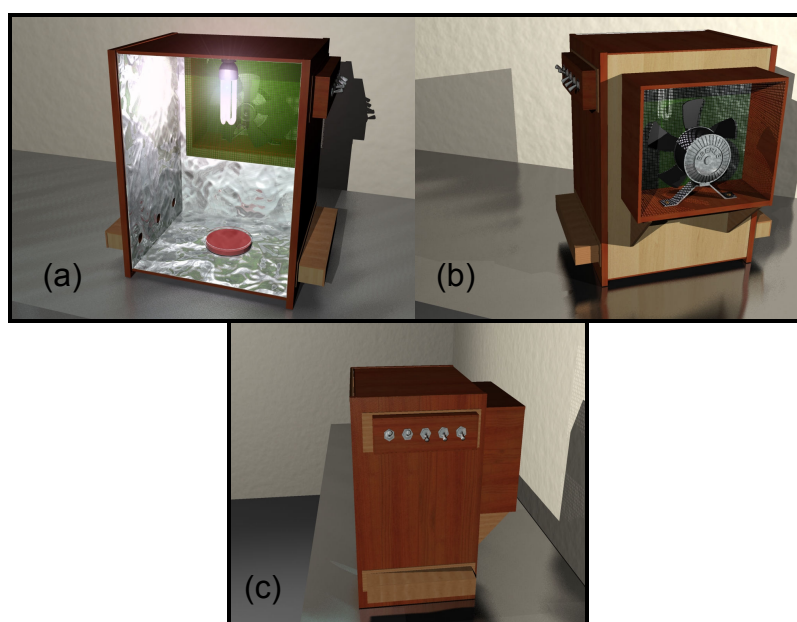
Para o estudo da estabilidade dos corantes totais de urucum foram realizados testes acelerados, ou em condições extremas, ou seja, com as

amostras sujeitas à incidência direta de luz e calor sem a devida proteção de embalagens. Para isso, corante de urucum obtido por meio da corrida ótima (corrida 4, maior rendimento) aplicado às matrizes sólidas (bases cosméticas) foi colocado em câmaras compostas por lâmpadas fluorescentes de 15, 30 e 60 W (940, 3070 e 7700 Lux) verificado por meio de luxímetro digital, modelo DM6802B, a temperatura média de 28°C, com o objetivo de estudar as variações de cor da amostra, considerando influências degradativas como luz e oxigênio.

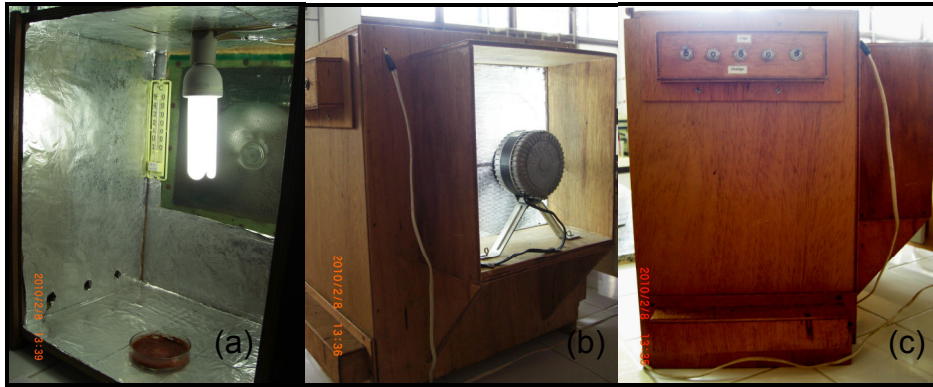
As câmaras contendo as luzes são de fabricação manual e encontram-se disponíveis no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON), localizado no Laboratório de Engenharia Química (LEQ) da Universidade Federal do Pará (UFPA), cujas características estão descritas na Tabela 4.4. As partes constituintes das câmaras de luz podem ser visualizadas nas Figuras 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.4:** Características das câmaras de luz.

Sistema modelo	Tipo de luz	Potência (W)	Intensidade Luminosa (Lux)	Dimensão (cmxcmxcm)	Exaustão	Distância (cm)
Câmara	Fluores.	15	940	38x28x46	Sim	30
Câmara	Fluores.	30	3070	38x28x46	Sim	30
Câmara	Fluores.	60	7700	38x28x46	Sim	30

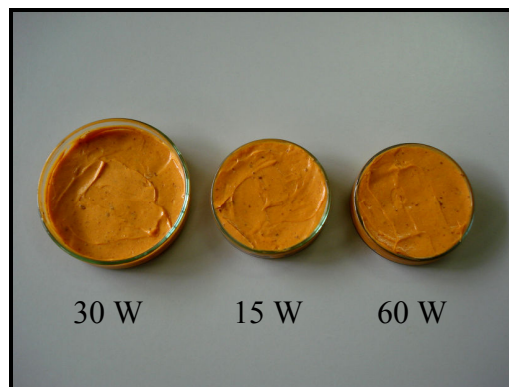


**Figura 4.4** – Maquete digital da câmara de luz fluorescente: (a) vista interna frontal, (b) vista traseira com o sistema de exaustão, (c) vista externa lateral.



**Figura 4.5** - Câmara de luz fluorescente: (a) vista interna frontal; (b) vista traseira com o sistema de exaustão, (c) vista externa lateral.

O ensaio experimental foi conduzido até 288 horas (12 dias) para que ocorressem modificações nos parâmetros da cor (via colorímetro triestímulo, marca Minolta, modelo CR 310 - sistema CIE  $L^*a^*b^*$ ) das amostras de urucum aplicadas a uma base cosmética. A aplicação do corante de urucum em pó em um creme condicionador, de base aquosa, da marca Garnier (composição química, ver Apêndice B) é mostrada na Figura 4.6, para o tempo  $t = 0$ . As medidas colorimétricas obtidas por meio de ensaios, ou seja, utilizando sempre as mesmas amostras, foram realizadas utilizando iluminante  $D_{65}$  (padrão de luz do dia) para cobrir uma área espectral maior e leitura no ângulo  $10^\circ$ . As etapas de todo o processo estão sintetizadas no fluxograma da Figura 4.7.



**Figura 4.6** - Amostras de urucum aplicadas a um cosmético ( $t=0$ ).



**Figura 4.7** - Fluxograma do processo de medida da estabilidade do corante de urucum.

## Capítulo 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS GRÃOS DE URUCUM

Os resultados da análise física e química dos grãos de urucum, utilizados nas corridas de extração, estão indicados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Resultado da caracterização física e química dos grãos de urucum

Parâmetros	Valor $\pm$ epm
Diâmetro médio (mm)	3,20 $\pm$ 0,20
Umidade (% b.u.)	8,66 $\pm$ 0,30
Bixina (% b.u.)	6,53 $\pm$ 0,05

#### 5.2 RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES CONFORME PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS.

Com os resultados obtidos experimentalmente para o rendimento em corantes totais (Rd) e teor de bixina (Tb), em função das modificações propositais nas variáveis de entrada, têm-se a matriz de experimento, indicada na Tabela 5.2, a partir da qual se fez a análise estatística.

**Tabela 5.2:** Matriz de experimentos.

Corridas	Variáveis codificadas		Variáveis originais		Resposta	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	T (°C)	$\phi$ (g/mL)	Rd (%)	Tb (%)
1	-1	-1	30	1:7	5,49	41,98
2	1	-1	70	1:7	3,30	41,50
3	-1	1	30	1:3	5,49	42,41
4	1	1	70	1:3	6,00	46,67
5	-1	-1	30	1:7	5,30	55,80
6	1	-1	70	1:7	3,90	42,09
7	-1	1	30	1:3	4,29	44,07
8	1	1	70	1:3	5,09	42,90
9	0	0	50	1:5	2,99	45,00
10	0	0	50	1:5	3,70	44,71

X<sub>1</sub>, T (°C) = Temperatura; X<sub>2</sub>,  $\phi$  (g/mL) = Relação carga/solvente.  
Rd (%) = Rendimento em corantes totais; Tb (%) = Teor de bixina.

### 5.3 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE ENTRADA NA RESPOSTA RENDIMENTO EM CORANTES TOTAIS (Rd).

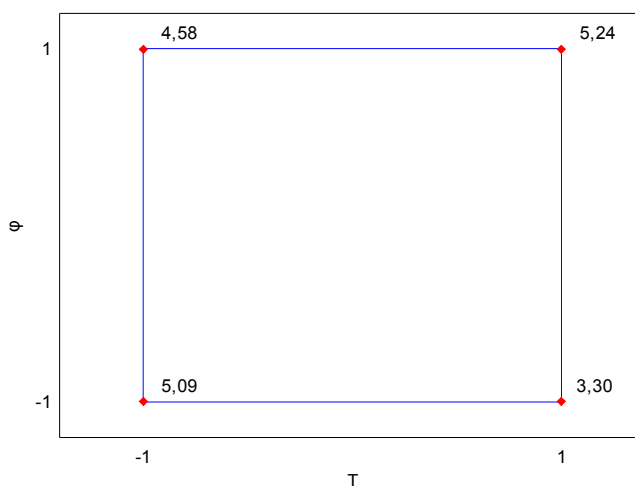
Os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta Rd são avaliados e apresentados de forma preliminar na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3:** Efeitos principais e de interação para a resposta Rd.

Fontes de variação	Efeito	Erro padrão
Média	4,5550	$\pm 0,1779$
T	-0,5700	$\pm 0,3980$
$\varphi$	0,7200	$\pm 0,3980$
T $\varphi$	1,2250	$\pm 0,3980$

Observa-se na Tabela 5.3 que as variáveis individuais de entrada T ( $X_1$ ) e  $\varphi$  ( $X_2$ ), não são estatisticamente significativas para Rd, pois seus efeitos, em módulo, são da mesma ordem de grandeza do erro. Entretanto, a combinação binária T $\varphi$  ( $X_1X_2$ ) possui significância estatística para Rd, pois seu efeito comparativo ao erro padrão é maior, evidenciando que este não ocorre simplesmente devido a erros operacionais, mas sim de efeito considerável na resposta devido às modificações em seu nível.

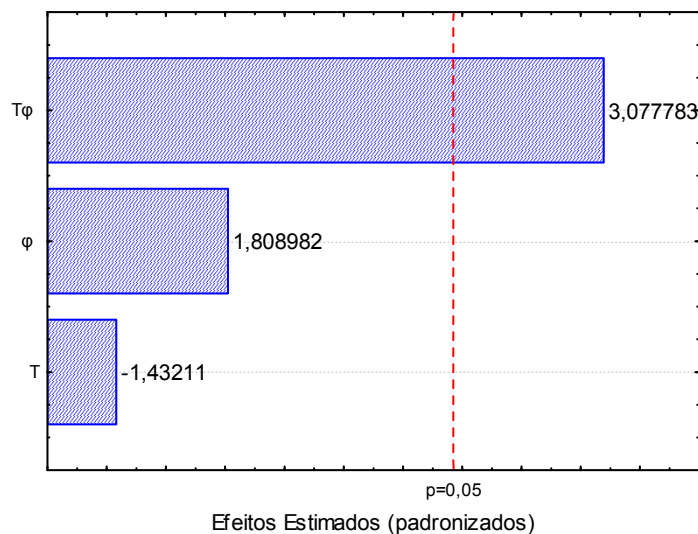
Pelo exame da Figura 5.1 nota-se que o maior rendimento em corante total pode ser obtido quando se trabalha com a temperatura e a relação carga/solvente no nível +1.



**Figura 5.1 -** Interação das variáveis  $\varphi$  e T.

O gráfico de barras, ou de Pareto, confirma a significância estatística da combinação binária T $\varphi$  ( $X_1X_2$ ) conforme ilustrado na Figura 5.2, onde os efeitos individuais estatisticamente não significativos para a resposta Rd estão à

esquerda da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ( $p = 0,05$ ).



**Figura 5.2** - Diagrama de Pareto para Rd.

Para a confirmação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta Rd, realiza-se uma análise de variância conforme ilustrado na Tabela 5.4, na qual são mostrados os efeitos das variáveis iniciais do processo de extração, os quais podem ser avaliados com base nas estatísticas F e/ou p.

O valor de F tabelado ( $F_{1, 5} = 6,608$ ), segundo Box, Hunter e Hunter (1978), ao nível de 95% de confiança ( $p = 0,05$ ), só é maior do que o F calculado para as variáveis individuais T e  $\varphi$ , indicando que estas não produzem efeito significativo na resposta Rd (região de aceitação da hipótese nula).

A estatística p expressa a probabilidade dos efeitos não serem considerados estatisticamente significativos, situação na qual seus valores constituem-se em erros aleatórios. Confirma-se pela Tabela 5.4, que somente T $\varphi$  apresenta a menor probabilidade de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula (sem significância), abaixo do limite de confiabilidade estipulado (5%), portanto seu efeito é estatisticamente significativo para Rd.

Entretanto, verifica-se que há evidência de falta de ajuste, pois o F calculado ( $F = 11,5527$ ) é maior do que o F tabelado (crítico).

**Tabela 5.4:** Análise de Variância (ANOVA) para Rd.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p
T	0,6498	1	0,6498	2,0509	0,2115
Φ	1,0368	1	1,0368	3,2724	0,1302
Tφ	3,0012	1	3,0012	9,4727	0,0275
Falta de ajuste	3,6602	1	3,6602	11,5527	0,0193
Erro Puro	1,5841	5	0,3168		
Total SQ	9,9322	9			

### 5.3.1 Modelo proposto para Rd e análise da qualidade.

Propõe-se um modelo polinomial a partir da análise de regressão com a indicação dos respectivos coeficientes das variáveis de entrada e suas combinações, indicadas na Tabela 5.5, com as variáveis codificadas, dados pelas Equações 5.1 e 5.2.

A estatística  $R^2$  (coeficiente de determinação múltipla) representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada ou descrita pela equação de regressão. Neste caso, conforme o valor de  $R^2$ , o modelo proposto é capaz de reproduzir ou explicar 47,20% das variabilidades experimentais, de 84,05% de variância explicável (ver Apêndice A).

**Tabela 5.5:** Coeficientes de regressão para o modelo proposto.

Fonte de variação	Coeficiente de regressão	Erro padrão
Grande média	$\beta_0 = 4,5550$	$\pm 0,1779$
T	$\beta_1 = -0,2850$	$\pm 0,1990$
Φ	$\beta_2 = 0,3600$	$\pm 0,1990$
Tφ	$\beta_{12} = 0,6125$	$\pm 0,1990$

$$Rd = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 \Phi + \beta_{12} T\Phi \quad (5.1)$$

$$Rd = 4,5550 - 0,2850X_1 + 0,3600X_2 - 0,6125X_1X_2 \quad (5.2)$$

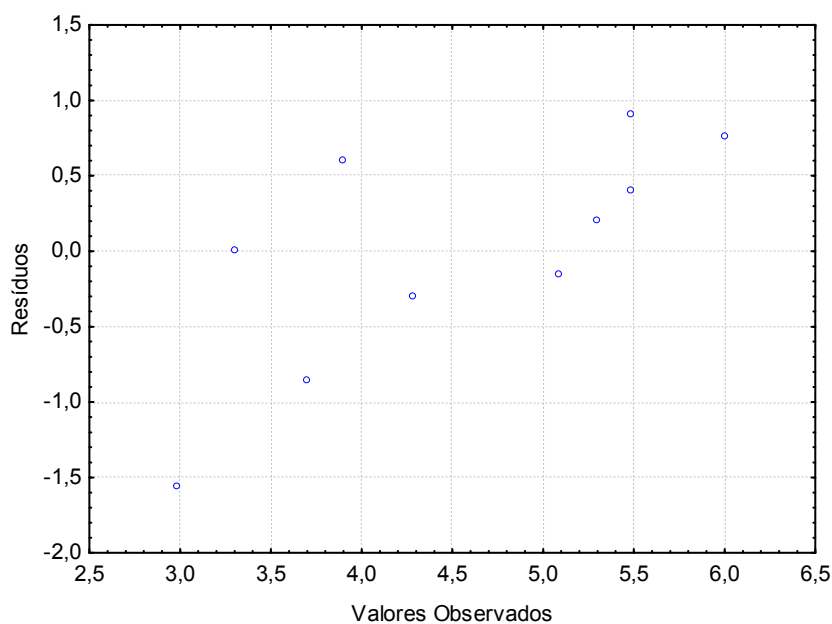
A qualidade do modelo polinomial proposto pode ser medida por meio de uma análise de resíduos, que corresponde à quantificação de sua faixa ou amplitude e de sua distribuição em torno dos valores observados. Verifica-se que os resíduos são relativamente baixos e situam-se na faixa de -1,5650 a 0,9025 (Tabela 5.6). Sua distribuição em torno do zero não apresenta



comportamento tendencioso ou sistemático (Figura 5.3), indicando que as variáveis de entrada são independentes. Assim, embora haja uma evidente falta de ajuste a mesma não compromete a qualidade do modelo.

**Tabela 5.6:** Faixa de resíduos.

Valores observados	Valores preditos	Resíduos
5,4900	5,0925	0,3975
3,3000	3,2975	0,0025
5,4900	4,5875	0,9025
6,0000	5,2425	0,7575
5,3000	5,0925	0,2075
3,9000	3,2975	0,6025
4,2900	4,5875	-0,2975
5,0900	5,2425	-0,1525
2,9900	4,5550	-1,5650
3,7000	4,5550	-0,8550

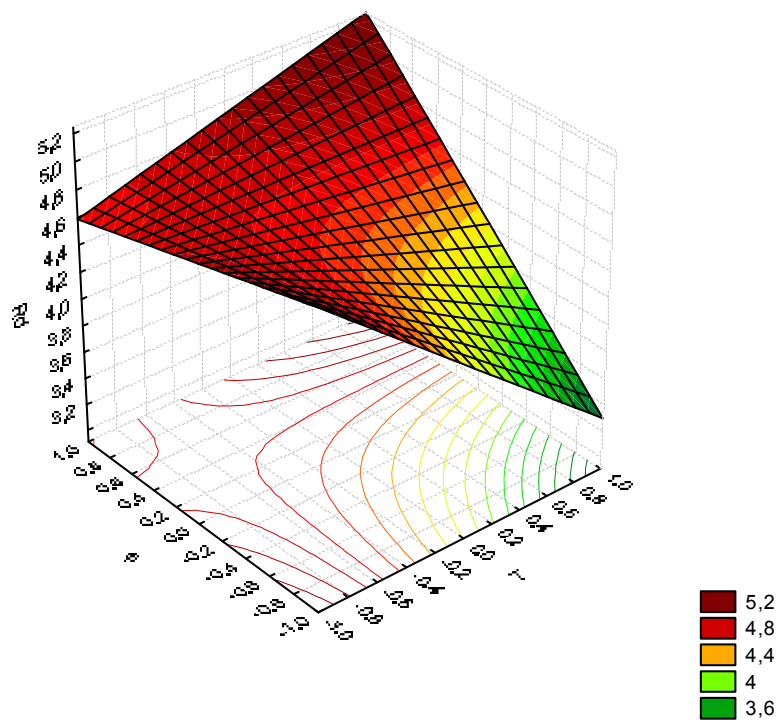


**Figura 5.3 -** Distribuição de Resíduos.

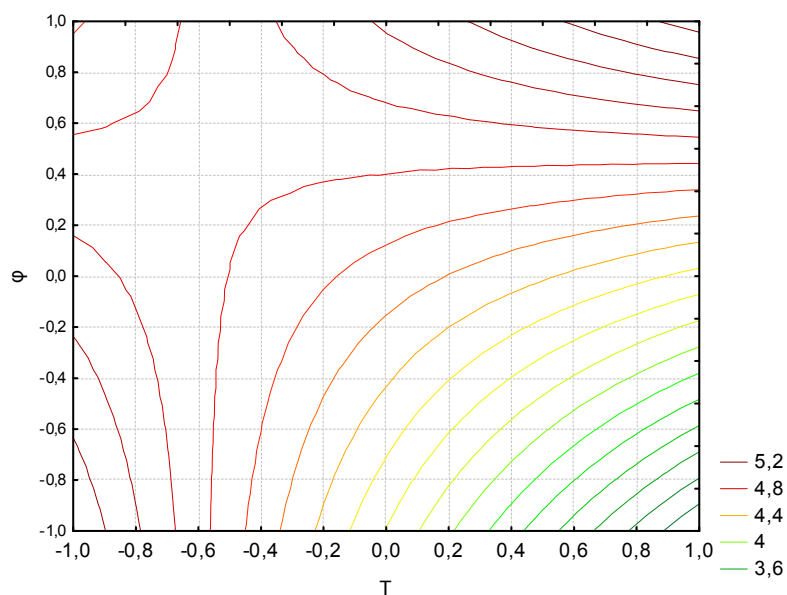
### 5.3.2 Superfície de resposta e curvas de nível para Rd

A visualização do modelo representativo para Rd é feita pela superfície de resposta e respectivas curvas de nível ou contornos (Figuras 5.4 e 5.5), Rd em função das variáveis codificadas. São colocadas em gráfico, no eixo z a resposta, e nos eixos x e y as duas variáveis independentes T e  $\phi$ .

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram que maiores rendimentos em corantes totais podem ser obtidos na maior temperatura e maior concentração da relação carga/solvente. Por exemplo, na temperatura e relação carga/solvente de +1, obtém-se o maior rendimento em corante no valor de 5,2. Calculado pelo programa Statistica 7.0.



**Figura 5.4 - Superfície de resposta.**



**Figura 5.5 - Curvas de nível.**

## 5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE ENTRADA NA RESPOSTA TEOR DE BIXINA (Tb)

A análise de variância ilustrada na Tabela 5.7 mostra que as variáveis independentes e a combinação binária avaliadas, com base nas estatísticas F e/ou p não apresentam significância estatística sobre a resposta Tb.

**Tabela 5.7:** Análise de Variância (ANOVA) para Tb.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p
T	15,4012	1	15,4012	0,7390	0,4292
$\Phi$	3,5378	1	3,5378	0,1697	0,6974
T $\phi$	37,3248	1	37,3248	1,7911	0,2384
Falta de ajuste	0,0504	1	0,0504	0,0024	0,962678
Erro Puro	104,1965	5	20,8393		
Total SQ	160,5108	9	15,4012		

O valor de F tabelado ( $F_{1, 5} = 6,608$ ), segundo Box, Hunter e Hunter (1978), ao nível de 95% de confiança ( $p = 0,05$ ), é maior do que o F calculado para as variáveis individuais T e  $\phi$ , e para a combinação binária T $\phi$  ( $X_1X_2$ ) indicando que estas encontram-se na região de aceitação da hipótese nula.

Verifica-se, entretanto que o F calculado ( $F = 0,0024$ ) é menor do que o F tabelado (crítico), indicando que não há evidência de falta de ajuste. O modelo de regressão para a resposta Tb explicaria 35,05% das variabilidades experimentais, de 35,08% de variância explicável, conforme os cálculos do Apêndice A.

## 5.5 OTIMIZAÇÃO VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

O estudo da desejabilidade global foi realizado utilizando-se uma grade de 60 pontos para cada uma das duas variáveis independentes, ou seja, os valores das respostas e respectivas desejabilidades foram calculados em  $60^2$  combinações de níveis para os fatores.

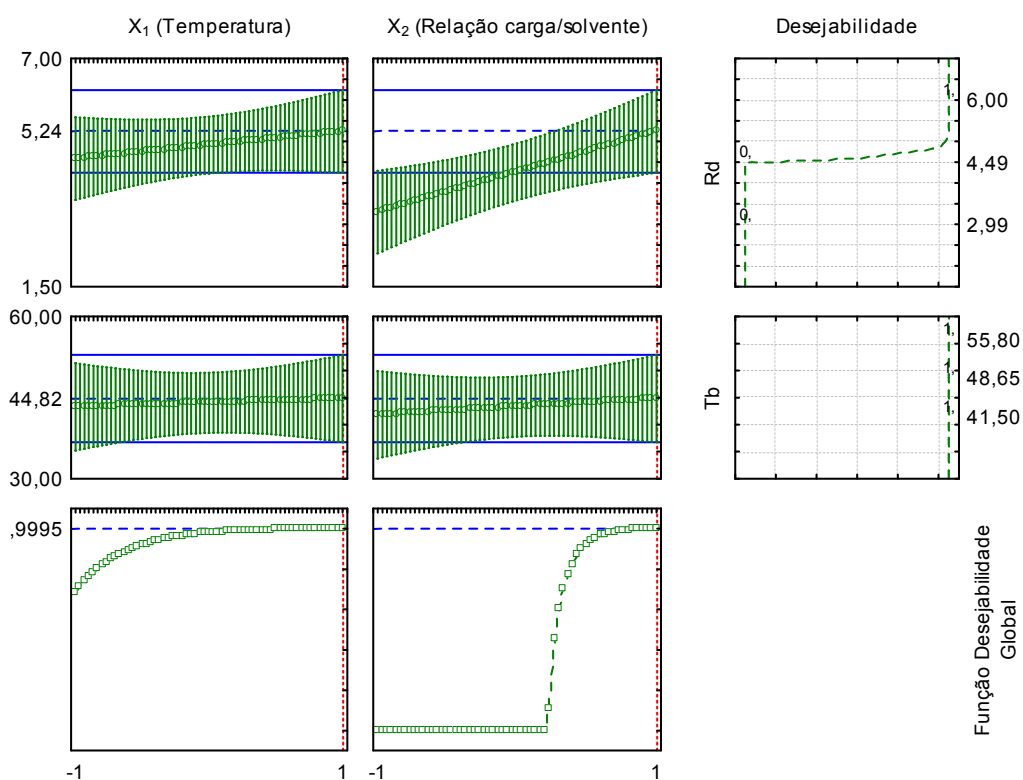
Para  $X_1$  (temperatura - T) e para  $X_2$  (relação carga/solvente -  $\phi$ ) foi fixado  $d_i = 1$ , que corresponde ao máximo desejável para o rendimento em corantes totais (Rd) e teores de bixina (Tb), obtidos no planejamento experimental. Os demais valores para essas respostas foram considerados inaceitáveis com

valor de  $d_i = 0$ . Os expoentes **s** e **t** foram igualados a 10. A Tabela 5.8 mostra as atribuições dos valores na otimização realizada.

**Tabela 5.8:** Valores atribuídos na otimização por meio da função desejabilidade

Valor atribuído na otimização	Condições para as respostas	
	Rd (%)	Tb (%)
Baixo	2,99 (0)	41,50 (1)
Médio	4,49 (0)	48,65 (1)
Alto	6,00 (1)	55,80 (1)

A Figura 5.6 mostra os gráficos da função desejabilidade que de maneira satisfatória realiza a otimização das respostas, o que pode ser comprovado pelo resultado da desejabilidade global (D) igual a 0,9995 conseguindo especificar níveis para cada variável de entrada possibilitando a maximização da extração de corante de urucum.



**Figura 5.6** - Gráficos da função desejabilidade para as respostas  $R_d$  e  $T_b$ .

As condições ótimas do processo de extração de corante de urucum podem ser observadas na Figura 5.6, de forma codificada (de acordo com o planejamento) e representam os seguintes valores reais: Temperatura de 70 °C e Relação carga/solvente de 1:3 (100g/300mL). A partir desses resultados pode-se inferir que:

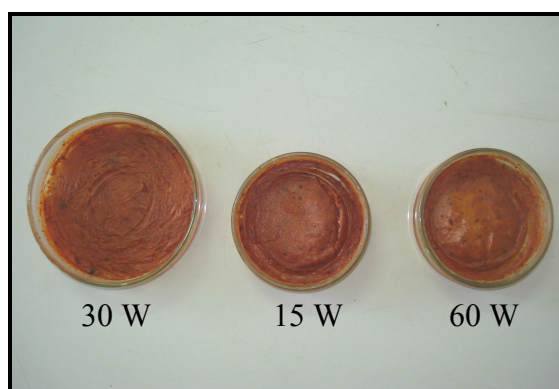
- O rendimento máximo obtido experimentalmente foi de 6% e o calculado pela função desejabilidade foi de 5,24%.

- O teor de bixina máximo obtido experimentalmente foi de 55,80% e o calculado pela função desejabilidade foi de 44,82%.

Portanto, a aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para a extração do corante de urucum mostrou-se de grande utilidade para se otimizar as variáveis de resposta avaliadas, identificando o valor dos componentes resultando em um melhor produto de acordo com os critérios pré-estabelecidos, constituindo uma importante ferramenta no desenvolvimento do processo em questão.

## 5.6 ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM APLICADO A UMA BASE COSMÉTICA.

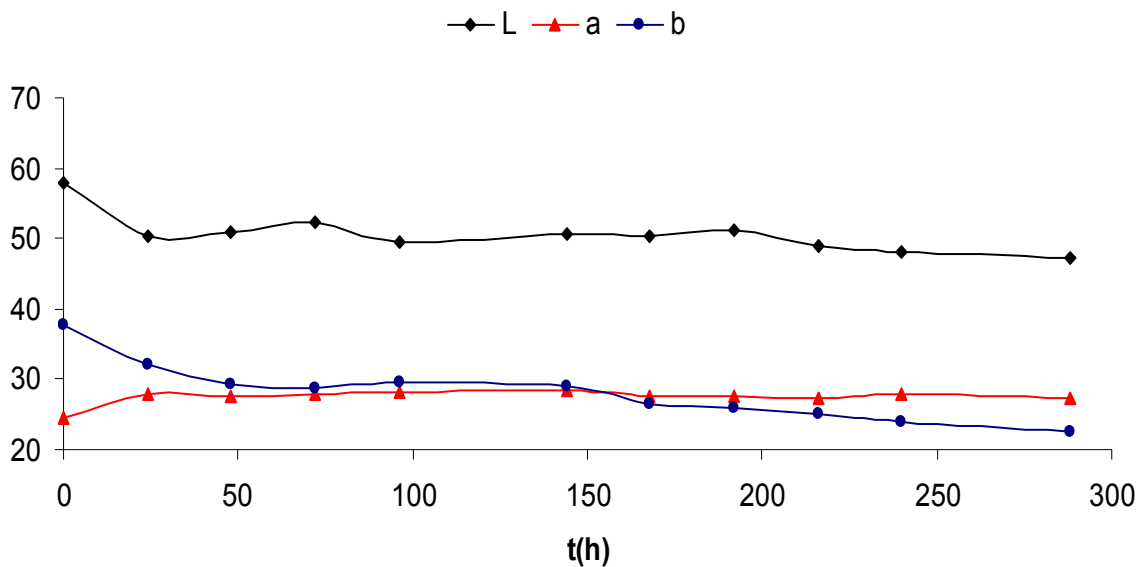
Após ensaio experimental por 288 horas observa-se, por meio de colorímetro - sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , que houve modificação nos parâmetros da cor do corante. Mostrado na Figura 5.7.



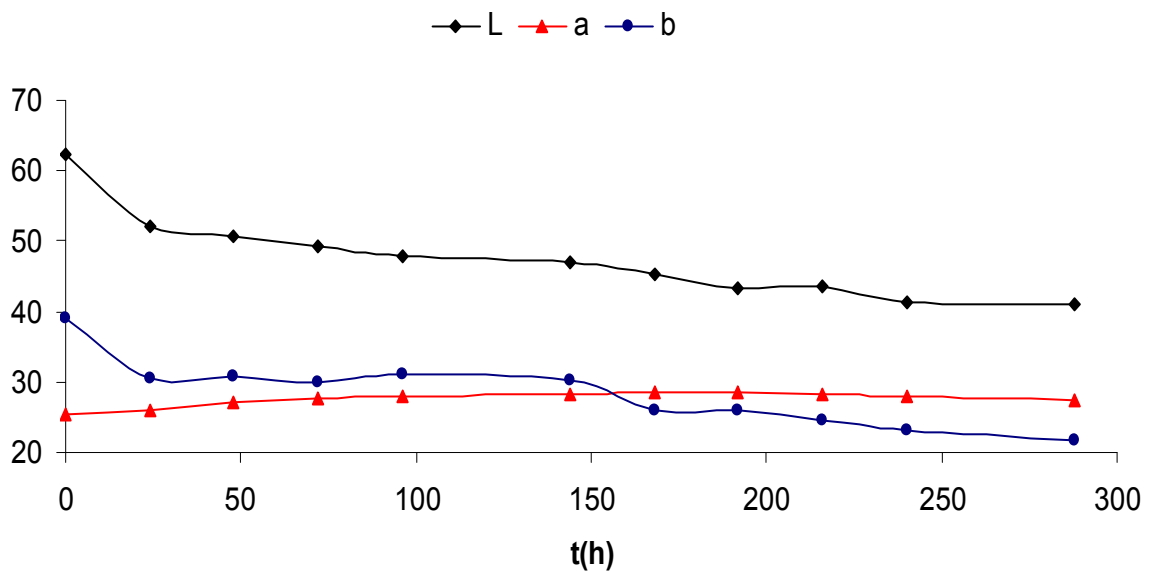
**Figura 5.7** - Amostras de urucum aplicadas a um cosmético após 288 h. de exposição a diferentes intensidades luminosas.

Na análise das Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 constata-se perda de luminosidade (decréscimo de **L**) e de tonalidade amarela (decréscimo de **b**) nas amostras expostas a lâmpadas fluorescentes de diferentes intensidades luminosas, aumento na concentração da tonalidade vermelha (acréscimo de **a**) e perda de espessura. Nessas figuras, constata-se que os parâmetros representativos da quantificação da coloração das amostras experimentam

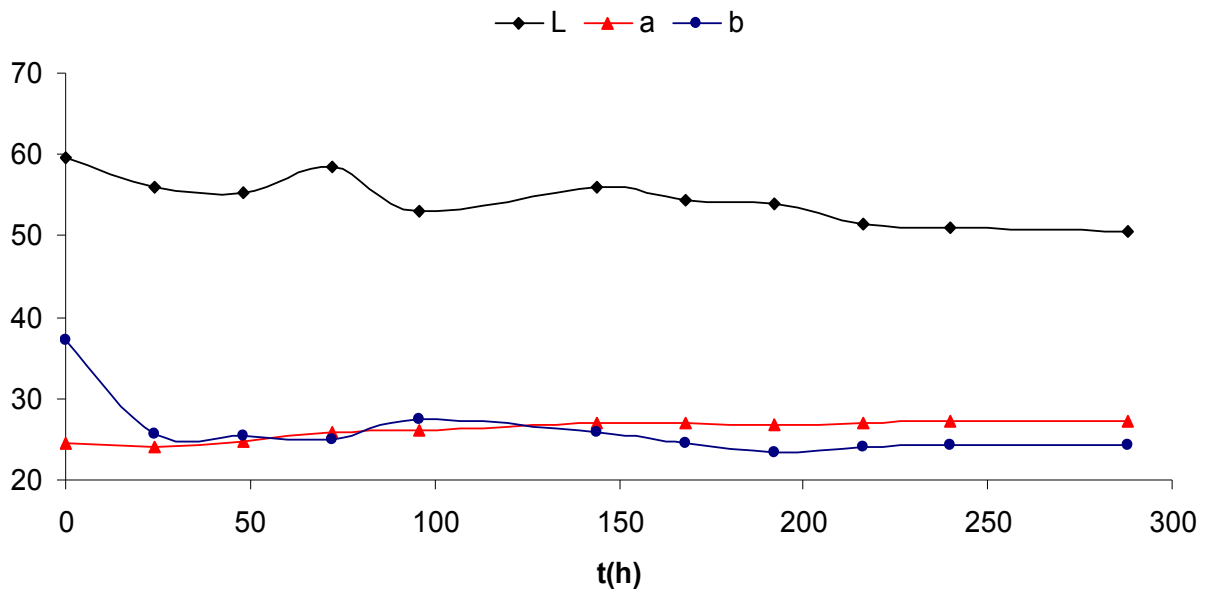
grandes variações até 50 horas, e que não variam apreciavelmente com o tempo, a partir de 200 horas de exposição.



**Figura 5.8** – Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 15 W (940 Lux).



**Figura 5.9** – Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 30 W (3070 Lux).



**Figura 5.10** – Modificação da cor do corante de urucum exposto à lâmpada fluorescente de 60 W (7700 Lux).

A referência de cor das amostras mostrada na Figura 4.6 para  $t=0$  foi considerada padrão para a estimativa das coordenadas colorimétricas, sendo posteriormente comparada com a cor das mesmas amostras no decorrer do tempo de exposição a luzes fluorescente de diferentes intensidades, como variações de tonalidade com relação ao padrão. As medidas de cor para  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  foram realizadas por meio da diferença, corresponde à leitura da amostra considerada padrão menos o valor da leitura de amostra ensaiada, para as três coordenadas de cor de acordo com as equações 5.3, 5.4 e 5.5.

$$\Delta L^* = L^*_{ensaio} - L^*_{padr\tilde{a}o} \quad (5.3)$$

$$\Delta a^* = a^*_{ensaio} - a^*_{padr\tilde{a}o} \quad (5.4)$$

$$\Delta b^* = b^*_{ensaio} - b^*_{padr\tilde{a}o} \quad (5.5)$$

O valor da diferença absoluta das três coordenadas é dado por  $\Delta E^*$ , indicado na equação 5.6.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (5.6)$$

As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 obtidas por meio das equações descritas acima, mostram que, pelo sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , as amostras utilizadas apresentam variação de cor, de acordo com os valores dos resultados de  $(\Delta E)$ .

O decréscimo da coordenada b, que caracteriza a diminuição da coloração amarela (-b), foi o que mais influenciou na alteração de cor do corante aplicado a uma base cosmética, seguido pelo decréscimo da luminosidade (L), que caracteriza o escurecimento.

O escurecimento pode estar relacionado à redução do pH e composição química da base cosmética, ao tempo de exposição a intensidades luminosas, a presença de oxigênio, entre outros. A perda de espessura do cosmético está relacionada ao prolongado tempo de exposição das amostras nas câmaras de luz. A variação de cor ( $\Delta E$ ) máxima foi de 18,95 (15 W); 27,59 (30 W) e 16,10 (60 W).

**Tabela 5.9:** Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE  $L^*a^*b^*$  para lâmpada fluorescente de 15 W (iluminante D65 a  $10^\circ$ ).

Tempo (h)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
0 <sup>1</sup>	58,00	24,59	37,71	0
24	-7,75	3,26	-5,67	10,14
48	-7,05	3,03	-8,34	11,33
72	-5,65	3,27	-9,11	11,21
96	-8,61	3,54	-8,29	12,46
144	-7,39	3,93	-8,73	12,09
168	-7,68	3,03	-11,37	14,05
192	-6,87	3,13	-11,85	14,05
216	-8,94	2,77	-12,62	15,71
240	-10,00	3,14	-13,68	17,23
288	-10,84	2,75	-15,30	18,95

<sup>1</sup> tomado como amostra padrão (neste caso  $\Delta E^*$  é nula)

**Tabela 5.10:** Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE  $L^*a^*b^*$  para lâmpada fluorescente de 30 W (iluminante D65 a  $10^\circ$ ).

Tempo (h)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
0 <sup>1</sup>	62,26	25,35	39,08	0
24	-10,25	0,55	-8,60	13,39
48	-11,71	1,84	-8,32	14,48
72	-12,92	2,39	-9,24	16,06
96	-14,30	2,47	-7,97	16,55
144	-15,13	3,01	-8,97	17,84
168	-17,11	3,05	-13,12	21,77
192	-18,89	3,33	-13,00	23,17
216	-18,68	2,79	-14,63	23,89
240	-20,87	2,70	-15,98	26,42
288	-21,24	2,00	-17,51	27,59

<sup>1</sup> tomado como amostra padrão (neste caso  $\Delta E^*$  é nula)



**Tabela 5.11:** Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE  $L^*a^*b^*$  para lâmpada fluorescente de 60 W (iluminante D65 a  $10^\circ$ ).

Tempo (h)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
0 <sup>1</sup>	59,65	24,56	37,11	0
24	-3,74	-0,50	-11,43	12,03
48	-4,26	0,27	-11,62	12,37
72	-1,13	1,22	-12,12	12,23
96	-6,70	1,65	-9,63	11,84
144	-3,57	2,41	-11,17	11,97
168	-5,28	2,46	-12,57	13,85
192	-5,78	2,41	-13,75	15,11
216	-8,31	2,48	-13,15	15,75
240	-8,71	2,79	-12,78	15,71
288	9,22	2,78	-12,91	16,10

<sup>1</sup> tomado como amostra padrão (neste caso  $\Delta E^*$  é nula)

## Capítulo 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 6.1 CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho sobre o estudo da estabilidade do corante de urucum (*Bixa orellana* L.) aplicado em cosméticos, algumas conclusões podem ser sumarizadas.

- Os resultados da análise física e química dos grãos de urucum, utilizados nas corridas de extração encontram-se dentro da faixa normalmente encontrada na literatura para os tipos cultivados no Estado do Pará.
- Os teores de umidade dos grãos de urucum submetidos aos processos de secagem natural à sombra variaram, em média, de 42 % b.u. a 10% b.u. e o produto final, corante em pó, após secagem convectiva em secador de bandeja alcançou teor médio de 4,6 % b.u.
- O extrator por solvente utilizado mostrou-se eficiente para a extração de corante de urucum (*Bixa orellana* L.), com o rendimento em corantes totais e teor de bixina compatíveis com os existentes na literatura, para a metodologia empregada neste trabalho.
- A metodologia proposta no processo de extração de corante de urucum, mostrou-se satisfatória em relação ao estudo da influência das variáveis de processo (Temperatura e Relação carga/solvente) nas respostas de interesse (Rendimento e Teor de bixina).
- Dentro dos limites das variáveis de entrada estudadas para determinar o teor de bixina do corante de urucum, a variação na temperatura e na relação carga/solvente não apresentou significância estatística.

- O rendimento em corantes totais pode ser descrito adequadamente por meio de um modelo polinomial em função de variáveis operacionais, temperatura e relação carga/solvente por:

$$Rd = 4,5550 - 0,2850X_1 + 0,3600X_2 - 0,6125X_1X_2$$

- O sistema de câmaras utilizado para o estudo da fotodegradação do corante aplicado a um creme de tratamento capilar, foi adequado e com instrumentação compatível a medições de variáveis de controle de processo.

- Por meio de experimentos estatisticamente planejados, observou-se para o rendimento em corantes totais um valor máximo de 6% e teor de bixina 55,80%.

- A análise da desejabilidade global indicou como ponto ótimo do planejamento as seguintes condições de extração: temperatura de 70 °C e relação carga solvente de 1:3 (100g de sementes de urucum/ 300mL de álcool etílico comercial). O extrato obtido a partir desses parâmetros alcançou 99,95% para o rendimento em corantes totais e teor de bixina.

- Na avaliação da estabilidade foi observado que após 288 horas de exposição a luzes fluorescentes de 15, 30 e 60 W, houve perda da luminosidade e da tonalidade amarela nas amostras e aumento na concentração da tonalidade vermelha.

- As técnicas estatísticas de planejamento fatorial, metodologia de superfície de resposta e função desejabilidade, mostraram-se ferramentas muito úteis, pois permitiram a comprovação das influências das variáveis do processo de extração de forma sistemática e a determinação da melhor condição operacional.

## 6.2 SUGESTÕES

- Utilizar outros tipos de matérias-primas fornecedoras de corantes naturais (cúrcuma, açáí, berinjela, jenipapo) e materiais (alimentos) e verificar as variações de cor nesses materiais.
- Verificar a influência de outras variáveis de entrada, tais como: teor de umidade inicial, velocidade de agitação, diferentes solventes, tempo de extração e pH, no processo de extração de corantes naturais.
- Realizar o estudo cinético da fotodegradação da bixina.
- Realizar o estudo da estabilidade em ausência de luz e/ou oxigênio.
- Acompanhar a estabilidade do corante de urucum aplicado em cosméticos contidos em embalagens.

## REFERÊNCIAS

ALONSO, J. **Tratado de Fitofármacos y Nutracêuticos**. Rosário: Corpus, 2004. p. 41-45.

ANGELUCCI, E.; **Corantes para alimentos: legislação brasileira**. In: Corantes para alimentos, Campinas: ITAL, p. 1-15, 1988.

ANGELUCCI, E. Corantes Naturais *versus* Corantes Artificiais: Vantagens e Desvantagens. In: **Seminário de Corantes Naturais para Alimentos (resumos)**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, p. 07-10, 1989.

ANDRADE, E. L. **Otimização Experimental da Destilação do Óleo Essencial de *Piper aduncum* L. Por Arraste com Vapor**. Belém-PA, Universidade Federal do Pará, 2009. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará (UFPA).

AOAC-Association of Official Analytical Chemists (Washington, Estados Unidos). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16 ed. Washington, v.2,1997.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos**. 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.

BARROSO, G. M.; et al. **Sistemática de Angiospermas do Brasil**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. v.1. p. 178.

BENTES, A. S. **Avaliação do potencial de obtenção de pigmento azul a partir de frutos de jenipapo (*Genipa americana* L.) verdes**. Belém-PA, Universidade Federal do Pará, 2010. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará (UFPA).

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analyses and model buiding**. New York: Wiley, 1978. 653p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria n 1.004 de 11 de dezembro de 1988. **Diário Oficial**. Brasília, DF. de 22 de março de 1999.

CANTO, Wilson Leite. **Produção e mercado de urucum no Brasil**. Campinas: ITAL, 1991.

CARVALHO, P. R. N. (Coord.). Extração do Corante de Urucum. In: **Corantes Naturais para Alimentos**. Campinas: ITAL, 1989. p. 73-77.

CARVALHO, P. R. N. Carotenóides. In: II Seminário de Corantes Naturais para Alimentos e I Simpósio Internacional de Urucum, 1991, Campinas. **Anais**. Campinas: ITAL, 1991. p. 50-54.

CARVALHO, P. R. N.; COLLINS, C. H.; CARVALHO, C. R. L. Extração e produção do corante carmim de cochonilha. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 4, p. 9-17, 2001.

CHAO, R. R.; MULVANEY, S. J.; SANSON, D. R.; HSIEH, F.; TEMPESTA, M. S. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Annatto (*Bixa orellana* L.) Pigments and Some Characteristics of the Colors Extract. **Journal of Food Science**, v 56, n.1, p. 80-83, 1991.

CORANTES, tendência a favor dos naturais. **Revista aditivos e ingredientes**. n.11, p.237, 2000.

CORRÊA, M. P.; PENNA, L. A. (Col.). **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984. v. 6. p.358-359.

COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. Otimização do processo de extração química de óleos vegetais utilizando metodologia de superfícies de resposta. In: **Tópicos Especiais em Tecnologia de Produtos Naturais**. UFPA, NUMA, POEMA, p. 220-241. 1998.

COSTA, C. K. **Estudo Fitoquímico de *Bixa orellana* L., Bixaceae e Aplicação de seu Óleo em Formulação Cosmética** 2007. 115p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2007.

COSTA, M. A. **Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico**. 2003,158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2003.

CUNHA, L. G. C., FREIRE, J. M., FARIAS, E. **Diagnóstico da cultura do urucum *Bixa orellana* L. na Ibiapaba**. Fortaleza-CE: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Ceará, 1973, 37 p.

CRONQUIST, A. J. **An integrated system of classification of flowering plants**. New York: Columbia University, 1981.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **J. Qual. Technol.** 12, p. 214-219, 1980.

ENGLER, A.; PRANTI, K. **Die natürlichen Pflanzenfamilien**, v. 3, p. 6, 1895.

FAO/WHO. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives **Sixty-first meeting, Roma: Junho, 2003.** Disponível em <[www.who.int/pcs/jecfa/jecfa.htm](http://www.who.int/pcs/jecfa/jecfa.htm)>. Acesso em: 18 de junho de 2008.

FARIA, L. J. G. **Análise Experimental do Processo de Secagem de Urucum em Leito Fixo.** 1998. 274 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1998.

FERREIRA, M. F. P. **Contribuição ao Estudo da Fotodegradação de Corantes de Urucum (*Bixa orellana* L.) no Processo de Tingimento de Fibras Vegetais.** Belém-PA, Universidade Federal do Pará, 2001. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará (UFPA).

FERREIRA, W. A.; FALESI, I. C. Teores de nutrientes e matéria seca na parte aérea e na raiz e percentagem de bixina de três tipos de urucuzeiro. In: I Reunião Técnica Científica sobre melhoramento Genético do urucuzeiro. 1991, Belém. **Anais.** Belém: CPATU/EMBRAPA, SBCN, 1991.

FILGUEIRAS, T. S.; PEIXOTO, A. L.. Flora e vegetação do Brasil na carta de Caminha. **Acta Botânica Brasileira**, v. 16, n. 3, p. 263-272, 2002.

FU, B.; LABUZA, T. P. **Shelf life of frozen foods.** In: LABUZA, T. P.; FU, B.; Shelf life testing: procedures and prediction methods. Denver: CRC Press, cap.19., p 337–415, 1997.

FURTADO, M. Corantes – Indústria de Alimentos Adere aos Naturais. **Revista Química e Derivados.** Novembro, 2003. p.15-19. Disponível em: <<http://www.Revista Química e Derivados - EDITORA QD1.htm>>. Acesso em : 21 de setembro 2008.

FRANCO, C. F. **Mercado de Urucum (*Bixa orellana* L.) no Brasil.** EMEPA – Empresa Estadual de Pesquisa Agropecuária da Paraíba S/A. 2004. Disponível em: <[http://www.emepa.org.br/inform/urucum\\_mercado.htm](http://www.emepa.org.br/inform/urucum_mercado.htm)>. Acesso em: 20 de junho. 2008.

FRANCO, C. F. O.; SILVA, F. C. P.; CASÉ FILHO, J.; BARREIRO NETO, M.; SÃO JOSÉ, A. R.; REBOUÇAS, T. N. H.; FONTINÉLLI, I. S. C. 2002. **Urucuzeiro: agronegócio de corantes naturais**. João Pessoa: EMEPA, SAIA, 2002. 120 p.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. Cosméticos: a química da beleza. PUC-RJ, 2009. 38p. Disponível em: <web. ccead. puc-rio. Br /condigital /mvsl/.../SL\_ cosmeticos>. Acesso em 04 de abril de 2010.

GHIRALDINI, J. E. **Produção e comercialização interna de corantes naturais para alimentos**. In: CARVALHO, P. R. N.; SEMINÁRIO CORANTES NAURAS PARA ALIMENTOS. 1989, Campinas, *Resumo*. Campinas, ITAL, p. 21-25, 1989.

GLÓRIA, M.B.A. Potencial de utilização do urucum. In: SIMBRAU-Simpósio Brasileiro do Urucum. 2006, João Pessoa. **Anais**. Palestras. Disponível em CD Room. João Pessoa, 2006.

HUNTER, R.; HAROLD, R. The measurement of Appearance, 2nd Ed. Nova York: John Wiley, 1987.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal e Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2005. disponível em: <<http://www.IBGE/.estatísticas>>. Acesso em 22 de junho de 2008.

INGRAM, J. S.; FRANCIS, B. J. The annatto tree (*Bixa orellana* L.): a guide to its occurrence, cultivation, preparation and uses. **Tropical Science**, v. 11, n. 2, p. 97-102, 1969.

JOLY, A. B. **Botânica**: introdução à taxonomia vegetal. 8. ed. São Paulo: Nacional, 1987. p. 482-485.

JOLY, A. B. **Botânica**: introdução à taxonomia vegetal. 12.ed. São Paulo:Companhia Editora Nacional, 1998. 777 p.

KHURI, A.I. & CORNELL, J.A. **Response Surfaces: designs and analysis**. New York, Marcel Dekker, Inc. 1987. 405p.

LABUZA, T. P. **Application of chemical kinetics to deterioration of foods**. Journal of Chemical Education, Easton, Pa., US: American Chemical Society, Division of Chemical Education, v.61, pag. 348 – 358, 1984.



LIMA, L. R. P.; OLIVEIRA T. T. de; 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 of Veterinary Research and Animal Science**, v. 38, n. 4, p. 196-200, 2001.

LING, P. P.; RUZHITSKY, V. N.; KAPANIDID, A. N.; LEE, T. C. **Measuring the color of food**. Chemical Technology, 1996.

MASCARENHAS, J. M. O. ; STRINGHETA, P. C.; LARA, J. E. O Perfil das Indústrias Produtoras de Corantes. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**. v.3, p.1-9, 1999.

NAKAMURA, M. Application of annato colors. In: II Seminário de Corantes Naturais para Alimentos e I Simpósio Internacional de Urucum. 1991, Campinas. **Anais**. Campinas: ITAL, p.217-224. 1991.

NAZÁRIO, G. Avaliação Toxicológica de Corantes Naturais. In: **Seminário Corantes Naturais para Alimentos (resumos)**. ITAL. Campinas, 1989. p. 01-06.

NEVES, I. P. **Cultivo de Urucum e Produção de Corante Natural**. Bahia: Rede de Tecnologia da Bahia – RETEC/BA. 2007. 22 p.

OLIVEIRA, J. S. **Caracterização, Extração e Purificação por Cromatografia de Compostos de Urucum (*Bixa orellana* L.)**. 2005. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em:<<http://notes.ufsc.br/aplic/enqteses>>. Acesso em 20.06.2008.

OLIVEIRA, F. de; AKISUE, G.; AKISUE, M. K. **Farmacognosia**. São Paulo: Atheneu, 1996.

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

PADULA, M.; **Influência da embalagem na vida-de-prateleira de alimentos**. In: MOURA, S. C. S. R., GERMER, S. P. M.; Manual do curso de reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, cap. 4, 2002.

PENNA Jr. W.; FARIA, L. J. G. Extração de corantes de urucum (*Bixa orellana* L.) com solvente orgânico. In: III Encontro Científico e de Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Amazônia e Centro-Oeste. 1995, Belém. **Anais**. Belém: UFPA, 1995.

PIMENTEL, F. A. **Avaliação de métodos de obtenção e da estabilidade de pigmentos de sementes de urucum (*Bixa orellana* L.)** 1995. 132p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1995.

POLTRONIERI, M.C.; BOTELHO, S.M. Situação atual e potencialidades da cultura do urucum (*Bixa orellana* L.) na Região Norte do Brasil. In: SIMBRAU - Simpósio Brasileiro do Urucum. João Pessoa. 2006. **Anais**. Palestras. Disponível em CD Room. João Pessoa, 2006.

PONTES, L. V. **Avaliação sensorial e instrumental da cor de misturas em pó para refresco, bebida isotônica e gelatina utilizando corantes naturais.** Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 2004. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).

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

PRENTICE-HERNANDEZ, C.; RUSIG, O. Extrato de urucum (*Bixa orellana* L.) obtido utilizando álcool etílico como solvente. **Arq. Biol. Technol.** v.35, n.1, p. 63-64, março, 1992.

PRESTON, H. D.; RICKARD, M. D. Extration an Chemistry of Annato. **Food Chemistry**, Great Britain, v 5, p. 47-56, 1980.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. **Evaluation of assay procedures for the bixinoid pigments in annatto seeds end their derivatives.** Interim Report. Natural Resources Institute, Kent, UK. 1988. 31 p.

RODRIGUEZ, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos.** 1a. Ed., Campinas-SP: Casa do Pão Editora, 2005. p. 95-123.

ROSA, L. C. C. **Corantes naturais em alimentos: preferência do consumidor e aplicação industrial.** Viçosa-MG, Universidade Federal de

Viçosa, 2004. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).

SATO, K.; IWAKAMI, S.; GODA, Y., Novel natural colorants from *Monascus anka* U-1 Heterocycles 34 (11), 1992.

SCHMALKO, M. E.; RAMALHO, L.A.; MORAWICKI, R.O. **A comparison of the diffusion model and the response surface method (RSM) in estimating the drying time of Ilex Paraguariensis.** Bahía Blanca, v.26, n.3/4, p.215-220, dez.1996.

SILVA, A. G.; CONSTANT, P. B. L.; GABRIEL, E. N.; GONÇALVES, R. A. S.; AREAL, E. R. S.; STRINGHETA, P. C.; MAIA, M. C. A.; **Quantificação de antocianinas do mangostão (*Garcinia mangostana* L.).** In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curitiba-PR, 2006.

SILVA, E. P. da. **Otimização da extração de antocianinas da casca da Mangostão (*Garcinia mangostana* L.) utilizando metodologia de superfície s de resposta.** Belém-PA, Universidade Federal do Pará, 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará (UFPA).

SILVA, J. H. V.; ALBINO, L. F. T.; GODÓI, M. J .S. Efeito do extrato de urucum na pigmentação da gema dos ovos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.29, n. 5, p. 1435-1439, 2000.

SILVA, M. L. A. da. **Extração de Corantes de Urucum (*Bixa orellana* L.) Utilizando Sistema de Recirculação de Solventes.** Belém-PA, Universidade Federal do Pará, 2006. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará (UFPA).

STRINGHETA, P. C.; PONTES, L. V.; CUNHA, A. C.; REIS, R. C.; SOBRINHO, P. S. C.; QUISPE, F. F.; ROBERTO, C. D.; **Estudo da estabilidade de antocianinas de uvas sob efeito de temperatura e luz.** In: Anais do IV Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos (SLACA), Campinas-SP, 2001.

TAKAHASHI, M. Y. (Coord.). Extratos de urucum. In: Monografia de Corantes Naturais para fins alimentícios: **Padrões de identidade e qualidade.** 2 ed., São Paulo, 1987. p.22-29.

TAQUEDA, M.E.S.; COSTA, C.M.L.; FARIA, L.J.G. Planejamento e análise estatística de experimentos aplicados a produtos naturais. In: **Tópicos**

**Especiais em Tecnologia de Produtos Naturais.** Belém: UFFPA, NUMA, POEMA, 1998. p. 205-219.

TOLEDO, O. T.; NAGEM, T. J.; ROCHA C. M.; COSTA L. M. da; MAGALHÃES, N. M.; STRINGHETA, P. C.; QUEIROGA, L. E.; KLING, M. G. H.; SILVA, V. H. Propriedades biológicas de los tintes naturales. **Ars Pharmaceutica.** v. 45, n. 1, p. 5-20, 2004.

URUCUM, mais que um simples corante. **Aditivos e Ingredientes.** n.14, 2001. p. 26-34.

URUCUM. **Revista de Cosméticos e Tecnologia:** Edição Temática Especial, p. 52. março 2006.

VERÍSSIMO, S. A. **Extração, caracterização e aplicação do corante de urucum (*Bixa orellana* L.) no tingimento de fibras naturais.** Natal-RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

YABIKU, H. I.; TAKAHASHI, M.Y. Avaliação dos métodos analíticos para determinação de bixina em grãos de urucum e suas correlações. In: SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS, 2: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE URUCUM. Campinas, 1991. **Anais** . Campinas, ITAL, 1991. p. 275-279.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO MÚLTIPLA – MEMÓRIA DE CÁLCULO  
DAS VARIÂNCIAS EXPLICADA E EXPLICÁVEL

A identidade da análise de variância pode ser expressa como:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

ou ainda na representação compacta:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_E$$

na qual  $SQ_T$ ,  $SQ_R$  e  $SQ_E$  representam as somas quadráticas total, da regressão e dos resíduos, respectivamente. A soma quadrática dos resíduos divide-se em soma quadrática devida ao erro puro ( $SQ_{ep}$ ) e soma quadrática devida à falta de ajuste do modelo ( $SQ_{faj}$ ):

$$SQ_E = SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Desse modo,

$$SQ_T = SQ_R + SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Os coeficientes de determinação múltipla,  $R^2$ , representam a percentagem de variância explicada pela equação de regressão:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T}$$

ou a percentagem de variância explicável, calculando-se o  $R^2$  com as parcelas relativas à regressão e à falta de ajuste, o que equivale ao cálculo de  $SQ_T - SQ_{ep}$  em relação à  $SQ_T$ :

$$R^2 = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_{ep}}{SQ_T}$$

Da Tabela 5.4 (análise de variância para a resposta Rd), temos:

**Tabela 5.4:** Análise de Variância (ANOVA) para Rd.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p
T	0,6498	1	0,6498	2,0509	0,2115
Φ	1,0368	1	1,0368	3,2724	0,1302
Tφ	3,0012	1	3,0012	9,4727	0,0275
Falta de ajuste	3,6602	1	3,6602	11,5527	0,0193
Erro Puro	1,5841	5	0,3168		
Total SQ	9,9322	9			

Então:

$$SQ_T = 9,9322$$

$$SQ_R = SQ_T - (SQ_{faj} + SQ_{ep}) = 9,9322 - (3,6602 + 1,5841) = 4,6879$$

$$R^2 = (4,6879 / 9,9322) \cdot 100 = 47,199 \% \text{ (variância explicada)}$$

$$R^2 = [(9,9322 - 1,5841) / 9,9322] \cdot 100 = 84,05 \% \text{ (variância explicável)}$$

Da Tabela 5.7 (análise de variância para a resposta Tb), temos:

**Tabela 5.7:** Análise de Variância (ANOVA) para Tb.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p
T	15,4012	1	15,4012	0,7390	0,4292
Φ	3,5378	1	3,5378	0,1697	0,6974
Tφ	37,3248	1	37,3248	1,7911	0,2384
Falta de ajuste	0,0504	1	0,0504	0,0024	0,962678
Erro Puro	104,1965	5	20,8393		
Total SQ	160,5108	9	15,4012		

Então:

$$SQ_T = 160,5108$$

$$SQ_R = SQ_T - (SQ_{faj} + SQ_{ep}) = 160,5108 - (0,0504 + 104,1965) = 56,2639$$

$$R^2 = (56,2639 / 160,5108) \cdot 100 = 35,05 \% \text{ (variância explicada)}$$

$$R^2 = [(160,5108 - 104,1965) / 160,5108] \cdot 100 = 35,08 \% \text{ (variância explicável)}$$



## APÊNDICE B

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CREME CONDICIONADOR  
(GARNIER FRUCTIS), UTILIZADO COMO BASE COSMÉTICA PARA A  
APLICAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM EM PÓ.

Composição química da base cosmética:

- AQUA/ WATER
- CETEARYL ALCOHOL
- BEHENTRIMONIUM CHLORIDE
- ICOPROPYL MYRISTATE
- CETYL ESTERS
- NIACINAMIDE
- SACCHARUM OFFICINARUM EXTRACT/ SUGAR CANE EXTRACT
- SODIUM CHLORIDE
- PPG-1 TRIDECETH-6
- POLYQUATERNIUM-37
- CHLORHEXIDINE DIHYDROCHLORIDE
- DIMETHICONE
- CAMELLIA SINENSIS EXTRACT/ CAMELLIA SINENSIS LEAF EXTRACT
- BENZIL ALCOHOL
- LINALOOL
- AMODIMETHICONE
- PYRUS MALUS EXTRACT/ APPLE FRUIT EXTRACT
- PARAFFINUM LIQUIDUM / MINERAL OIL
- PYRIDOXINE HCL
- METHYLPARABEN
- CITRIC ACID
- CITRUS MEDICA
- LIMONUM PEEL EXTRACT/ LEMON PEEL EXTRACT
- PARFUM / FRAGRANCE

## APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO ESTUDO DA ESTABILIDADE DA COR DO CORANTE APLICADO A UMA BASE COSMÉTICA (TABELAS).

Tabela C.1: Modificação da cor do corante em lâmpada fluorescente de 15W (resultados experimentais).

Tempo (h)	Luminosidade (L)	Coordenada "a"	Coordenada "b"
0	58,00	24,59	37,71
24	50,25	27,85	32,04
48	50,95	27,62	29,37
72	52,35	27,86	28,60
96	49,39	28,13	29,42
144	50,61	28,52	28,98
168	50,32	27,68	26,34
192	51,13	27,72	25,86
216	49,06	27,36	25,09
240	48,00	27,73	24,03
288	47,16	27,34	22,41

Tabela C.2: Modificação da cor do corante em lâmpada fluorescente de 30W (resultados experimentais).

Tempo (h)	Luminosidade (L)	Coordenada "a"	Coordenada "b"
0	62,26	25,35	39,08
24	52,01	25,90	30,48
48	50,55	27,19	30,76
72	49,34	27,74	29,84
96	47,96	27,82	31,11
144	47,13	28,36	30,11
168	45,15	28,40	25,96
192	43,37	28,61	26,08
216	43,58	28,14	24,45
240	41,39	28,05	23,10
288	41,02	27,35	21,57

Tabela C.3: Modificação da cor do corante em lâmpada fluorescente de 60W (resultados experimentais).

Tempo (h)	Luminosidade (L)	Coordenada "a"	Coordenada "b"
0	59,65	24,56	37,11
24	55,91	24,06	25,68
48	55,39	24,83	25,49
72	58,52	25,78	24,99
96	52,95	26,21	27,48
144	56,08	26,97	25,94
168	54,37	27,02	24,54
192	53,87	26,83	23,36
216	51,34	27,04	23,96
240	50,94	27,35	24,33
288	50,43	27,34	24,20