



ESTUDO DA CERA DE SEMENTES DE URUCUM (*Bixa orellana* L)

Guilherme de Oliveira **Dias**¹; Roseli Aparecida **Ferrari**²; José Maria **Sigrist**²; Paulo Roberto Nogueira **Carvalho**²; Vanilda Aparecida Soares de Arruda **Peixoto**³

Nº 22218

RESUMO - O Brasil é o maior produtor de sementes e corantes do urucum (*Bixa orellana* L.). Os corantes das sementes do urucum são utilizados nos mais diversos segmentos industriais, como de alimentos, farmacêutico e de cosméticos. Um dos processos de extração dos pigmentos das sementes é feito com soluções aquosas alcalinas, produzindo um corante “hidrossolúvel” e gerando como resíduo uma fração contendo o material insaponificável presente nas sementes. Essa fração insaponificável é utilizada para a separação de substâncias com atividade fitoterápicas como o geranilgeraniol e os tocotrienóis e, dessa separação, resulta como resíduo um material com característica de cera. Contudo, não há na literatura dados sobre a concentração de ceras nas sementes de urucum. Esse estudo determinou a concentração de cera nas sementes de urucum e identificou a composição centesimal do resíduo ceráceo obtido no fracionamento industrial da material insaponificável do óleo de sementes de urucum. Além disso, esse estudo também buscou avaliar a utilização desse resíduo industrial no recobrimento de laranjas. A concentração de cera no extrato lipídico das sementes de urucum foi inferior a 5%, o que corresponde a concentrações inferiores a 0,2% de cera nas sementes. O resíduo ceráceo industrial apresentou cerca de 90% de lipídios, formado principalmente por óleo vegetal. O uso desse resíduo ceráceo como filmes para o recobrimento de fruta esbarrou na elevada concentração do óleo presente nesse material, sugerindo a necessidade de separação prévia desse óleo para esse tipo de aplicação.

Palavras-chave: urucum, cera, insaponificável, pós-colheita.

1 - Autor, Bolsista CNPq (PIBIC), Graduação em Tecnologia em Processos Químicos – FATEC, Campinas – SP. guilhermeoliveiradias1@gmail.com

2 - Pesquisador Científico do Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP.

3 - Bolsista FAPESP (Pós-Dr.): Pós-graduação em Ciência de Alimentos – FCF – USP, São Paulo-SP.



ABSTRACT - Brazil is the largest producer of annatto seeds and dyes (*Bixa orellana* L.). Annatto seed dyes are used in the most diverse industrial segments, such as food, pharmaceutical and cosmetics. One of the processes for extracting pigments from seeds is done with aqueous alkaline solutions, producing a “water-soluble” dye and generating as a residue a fraction containing the unsaponifiable material present in the seeds. This unsaponifiable fraction is used for the separation of substances with phytotherapeutic activity such as geranylgeraniol and tocotrienols and, from this separation, a material with waxy characteristics results as a residue. However, there is no data in the literature on the concentration of wax in annatto seeds. This study determined the concentration of wax in annatto seeds and identified the proximate composition of the waxy residue obtained from the industrial fractionation of unsaponifiable material from annatto seed oil. In addition, this study also sought to evaluate the use of this industrial residue in the coating of oranges. The concentration of wax in the lipid extract of annatto seeds was less than 5%, which corresponds to concentrations of less than 0.2% of wax in the seeds. The industrial waxy residue presented about 90% of lipids, formed mainly by vegetable oil. The use of this waxy residue as films for coating fruit came up against the high concentration of oil present in this material, suggesting the need for prior separation of this oil for this type of application.

Keywords: annatto, wax, unsaponifiable, post-harvest.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com maior produção de corantes naturais, e um dos corantes que mais se destaca é o corante do urucum. Desde os tempos mais remotos, os indígenas empregavam a porção corante das sementes de urucum para tingir de vermelho seus artefatos de caça, pesca, vestimentas, enfeites de guerra e o próprio corpo. Portanto, não é surpresa que a primeira referência ao urucum seja encontrada na carta de Pero Vaz de Caminha ao rei Dom Manuel de Portugal. (CARVALHO, 2020; KONRAD *et al.*, 2015).

A superfície das sementes contém um arilo que representa cerca de 5% a 10% do peso da semente, dos quais aproximadamente 30% são representados pelos carotenóides. Os laboratórios do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) encontrou a seguinte composição físico-química desse arilo: umidade 3,5%, cinzas 2,0%, proteína bruta 2,5%, lipídios (extrato etéreo) 30%, carboidratos totais 32% e carotenóides totais (expressos como bixina) 30% (CARVALHO *et al.*, 1991).

Essa composição indica que cerca de 30% do material que compõe o arilo da semente de



urucum, aproximadamente 3% da massa das sementes seja formada por lipídios cuja consistência remete a composição das ceras.

A destilação para a separação e isolamento de compostos das classes dos terpenos e tocotrienóis da fração insaponificável das sementes de urucum gera, como resíduo, um material ceráceo que representa grande parte da matéria-prima utilizada no processo de fracionamento. Contudo, não são encontrados relatos na literatura sobre a presença de cera nas sementes de urucum.

Essa proposta de projeto tem como escopo a caracterização físico-química do material cerídeo que sobra como subproduto do fracionamento do material insaponificável do óleo de urucum por destilação molecular e avaliar a eficácia da cobertura e conservação pós-colheita de frutas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

2.1.1 Matérias-primas

Amostras de sementes de urucum: Foram utilizadas sementes de urucum de diferentes acessos do banco de germoplasma do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) colhidas em 2019, embaladas a vácuo em embalagens laminadas e armazenadas a -10°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Resíduo ceráceo industrial: Foram utilizadas quatro amostras de resíduo ceráceo da fração insaponificável de urucum adquiridas de uma indústria de corantes localizada no município de Americana-SP, que utiliza o material insaponificável das sementes de urucum para a separação de fitoterápicos como o geranilgeraniol e os tocotrienóis. As amostras de resíduo do processo industrial foram recebidas e armazenadas em temperatura ambiente na embalagem original (balde ou bombona de polipropileno) até o momento das análises.

Amostras de laranjas: Foram utilizadas laranjas (variedade Pera Rio IAC) colhidas em uma fazenda em Agui - SP. Os frutos foram selecionados quanto ao tamanho, maturação e ausência de defeitos fisiológicos. As amostras foram transportadas em bandejas de polietileno de alta densidade (PEAD) à temperatura ambiente até o Laboratório de Pigmentos Naturais do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL - Campinas), onde foram submetidas ao estudo de cobertura com o material ceráceo do urucum.



2.2 Métodos

2.2.1 Determinação do teor de lipídeos

O teor de lipídeos totais do resíduo industrial e sementes de urucum foi determinado pelo método de soxhlet, utilizando o hexano como solvente de extração, conforme descrito por (HORWITZ, 2005). Para a determinação dos lipídios no resíduo industrial, foram utilizados cartuchos de celulose (33 mm x 80 mm), Para as análises de lipídios das sementes de urucum foram utilizados cartuchos feitos com papel filtro qualitativo.

2.2.2 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade no resíduo industrial e sementes de urucum foi determinado pelo método gravimétrico descrito por (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

2.2.3 Determinação de teor de cinzas

O teor de cinzas totais e cinzas insolúveis das amostras de resíduo industrial de urucum foi determinado pelo método gravimétrico descrito por (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

2.2.4 Determinação de teor de proteínas

A análise da concentração de proteínas foi feita pela determinação de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl conforme descrito por (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

2.2.5 Determinação de teor de carboidratos

A concentração de carboidratos foi calculada pela seguinte fórmula: Carboidrato = (100 - (umidade + lipídios + proteínas + cinzas)).

2.2.6 Determinação do teor de material ceráceo

A determinação da concentração de material ceráceo no óleo de urucum foi realizada conforme descrito por Morrison & Roberto (1975), com adaptações. Amostras de óleo de urucum foram diluídas com uma mistura de acetona e hexano (85/15 v/v) e submetida à refrigeração a -10°C (±5°C). O material precipitado foi separado e quantificado.

2.2.7 Avaliação do resíduo industrial de urucum para cobertura de frutas

Para avaliar a possibilidade de uso do material ceráceo do urucum na cobertura de frutas foi escolhida a laranja por algumas características como:

- A ausência de estudos toxicológicos do material ceráceo de urucum indicou a aplicação em frutas onde a casca não participa da ingestão direta;
- Facilidade na obtenção de amostras de laranja com características bem definidas como: variedade, grau de maturação e uniformidade;
- O processo de aplicação da cera no recobrimento de laranja é bem conhecido e pode ser facilmente reproduzido.

2.2.7.1 Aplicação da solução filmogênica na cobertura das laranjas

As laranjas foram submetidas aos seguintes tratamentos:

Teste 1 - Controle, laranjas sem tratamento.

Teste 2 - 1% de resíduo industrial de urucum e 0,5% de lecitina de soja.

Teste 3 - 3% de resíduo industrial de urucum, 0,5% de lecitina de soja.

Teste 4 - 5% de resíduo industrial de urucum e 0,25% de lecitina de soja.

Teste 5 - 10% de resíduo industrial de urucum e 0,25% de lecitina de soja.

Teste 6 - 15% de resíduo industrial de urucum e 0,5% de lecitina de soja.

Teste 7 - Cera de carnaúba e resina vegetal (colofônia), Aruá®.

Os frutos foram tratados com as soluções filmogênicas conforme apresentado na Figura 1. As análises foram realizadas a cada quatro dias após a aplicação dos tratamentos, por um período de 20 dias. Todos os ensaios foram acompanhados de um grupo controle que foi imerso em água por 30 segundos. Cada grupo foi composto por 10 frutos. Os frutos foram armazenados em câmaras climatizadas a uma temperatura de $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $70\% \text{ UR}^1 \pm 5\% \text{ UR}$.

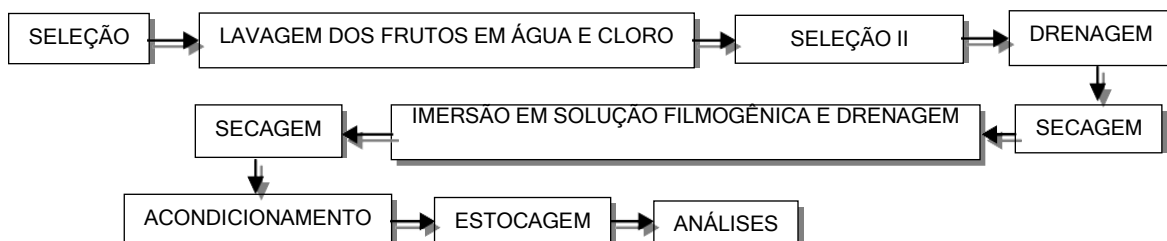


Figura 1. Fluxograma da aplicação da solução filmogênica nas laranjas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Quantificação da cera nas sementes de urucum

A Tabela 1 apresenta a concentração de lipídios e cera nas sementes de urucum avaliadas nesse estudo.

Tabela 1. Concentração de lipídios e cera nas sementes de urucum avaliadas nesse estudo.

Amostra	Lipídios (g/100g de sementes) ¹	Tukey ²	Cera (g/100g de óleo) ¹	Tukey	Cera (g/100g de sementes) ³
1	5,73 (0,06)	a	2,65 (1,73)	abc	0,15
2	6,65 (0,09)	b	2,40 (0,15)	abc	0,16
3	4,15 (0,10)	c	3,02 (0,16)	abc	0,13
4	3,48 (0,16)	d	2,67 (0,24)	abc	0,09
5	3,71 (0,11)	de	4,12 (0,40)	ab	0,15
6	3,78 (0,14)	e	3,91 (0,60)	abc	0,15
7	3,89 (0,04)	ce	4,85 (0,02)	a	0,19
8	3,80 (0,10)	e	2,47 (0,70)	abc	0,09
9	3,62 (0,20)	de	1,16 (0,00)	c	0,04
10	3,62 (0,20)	de	1,92 (0,42)	bc	0,07

¹Média de, no mínimo duas repetições analíticas, simultânea e independentes (estimativa de desvio padrão); .

²Tukey ($p \leq 95\%$): as médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não são significativamente diferentes;³ Calculado a partir dos dados de concentração de óleo e de cera apresentados nessa tabela.

As análises de variâncias indicaram que há diferença significativa ($p \leq 95\%$) entre a concentração de lipídios e de cera nas sementes estudadas. A análise de regressão indicou que não há correlação entre a concentração de lipídios e de cera nas amostras estudadas. A concentração de lipídios encontrada está dentro da faixa observada por OLIVEIRA *et al.* (2020), que encontrou lipídios entre 1,81g/100g a 6,82g/100g de sementes do banco de germoplasma do Instituto Agrônomo (IAC). Esse é o primeiro estudo que apresenta a concentração de cera em óleo e sementes de urucum.

3.2 Caracterização do resíduo industrial

A Tabela 2 apresenta os resultados de composição centesimal para as amostras de resíduo industrial de urucum utilizadas nesse estudo.

Tabela 2: Composição centesimal (g/100 g - em base seca) do resíduo industrial de urucum utilizados nesse estudo.

Lote	Umidade	T ¹	Lipídeos ²	T	Cinzas totais ²	T	Proteínas ²	T	Carboidratos ³
1	3,31 (0,13)	a	90,06 (0,94)	a	8,52 (0,23)	a	1,27 (0,00)	a	0,14
2	0,86 (0,12)	b	90,66 (1,66)	a	3,47 (0,23)	b	0,80 (0,01)	b	5,06
3	0,56 (0,21)	b	89,54 (3,78)	a	5,57 (0,05)	c	1,01 (0,00)	c	3,89
4	0,36 (0,03)	b	91,21 (0,92)	a	5,88 (0,06)	c	1,30 (0,01)	a	1,61

Resultados expressos como média de, no mínimo, duas repetições analíticas simultâneas e independentes e estimativas de desvio padrão. ¹ Tukey ($p \leq 95\%$): as médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não são significativamente diferentes; ² Resultados em base seca; ³ Calculado pela fórmula: $[100 - (\text{Lipídios} + \text{Cinzas} + \text{Proteínas})]$.

As análises de variâncias dos resultados da composição centesimal do resíduo industrial de urucum indicaram que apenas as concentrações de lipídios não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 95\%$) entre as amostras estudadas. Os lipídios representaram cerca de 90% da composição desse material.

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises de carotenóides totais expressos como bixina no resíduo industrial

Tabela 3: Concentração de carotenóides totais expressos como bixina no resíduo industrial de urucum.

Lote	Bixina (g/100 g) ¹	Tukey ²
1	0,98 (0,16)	a
2	1,77 (0,14)	ab
3	2,86 (0,17)	c
4	1,95 (0,02)	b

Resultados expressos como média de, no mínimo, duas repetições analíticas simultâneas e independentes e estimativas de desvio padrão; ¹ Resultados em base seca; ² Tukey ($p \leq 95\%$): as médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não são significativamente diferentes.

O resultado da análise de variância das concentrações de carotenóides totais expressos em bixina das amostras de resíduo industrial indicou que existe diferença significativa ($p \leq 95\%$) entre as amostras estudadas, variando de 0,98g/100g a 2,86g/100g (em base seca). Essa informação torna-se importante para os resultados observados na cobertura de laranjas.

3.3 Resultados da cobertura de laranjas com solução filmogênica a base de resíduo industrial de urucum.

A Figura 2 apresenta as soluções aquosas filmogênicas de resíduo industrial de urucum em direntes concentrações, que foram aplicadas na cobertura de laranjas.



Figura 2: Soluções de resíduo industrial de urucum com diferentes concentrações do resíduo industrial (5%, 10% e 15%, da esquerda para a direita).

As soluções filmogênicas inicialmente preparadas apresentaram separação de uma fase oleosa. Para manter o resíduo em emulsão e viabilizar os ensaios de cobertura dos frutos, foi adicionada a lectina de soja nas concentrações descritas em “Material e Métodos”.

A Figura 3 apresenta as imagens do processo de método de imersão das laranjas nas soluções filmogênicas de resíduo industrial de urucum e a secagem após o recobrimento, utilizados nesse estudo.



(A)



(B)

Figura 3: Imagens das técnicas de imersão (A) e secagem (B) utilizadas nesse estudo para o para recobrimento de frutas.

A Tabela 4 e a Figura 4 apresentam os resultados da análise de perda de massa das laranjas tratadas com as soluções filmogênicas utilizadas nesse estudo. Os resultados obtidos estão representados em percentual médio com estimativa de desvio padrão para cada teste com laranjas.

Foi observada uma perda de massa crescente e significativa ($p \leq 95\%$) em todos os grupos de laranjas e tratamentos aplicados (Tabela 4 e Figura 4). Quando comparadas com as amostras de laranjas recobertas com cera à base de carnaúba e o grupo controle (sem tratamento), as amostras recobertas com soluções filmogênicas do resíduo industrial de urucum apresentaram maior perda de massa. O ensaio foi finalizado após 16 dias de armazenamento para os testes 2, 3 e 7, visto que os frutos apresentaram perda de umidade e enrijecimento excessivo.

Ao final do tempo de armazenamento, verificou-se que as laranjas recobertas com as soluções filmogênicas de resíduo industrial de urucum (grupos 4, 5 e 6) também estavam rígidas e apresentaram murchamento. Foi observado ainda que, no final dos estudos, as cascas de todas as amostras submetidas ao tratamento com solução filmogênica do resíduo industrial apresentaram-se untuosa e tingindo a mão ao toque. Essas características foram atribuídas à elevada concentração de óleo vegetal nas amostras e a presença de pigmentos carotenóides no resíduo industrial de urucum.

Tabela 4: Evolução de perda de massa (%) nos testes com laranjas do tipo “Pera” após a aplicação das soluções filmogênicas utilizadas nesse estudo.

Teste	Tempo (dias)					
	1	4	8	12	16	20
1	0,84 (0,13)	3,74 (0,61)	6,01 (1,01)	8,77 (1,50)	10,68 (1,85)	13,67 (2,39)
2	0,81 (0,14)	2,75 (0,48)	5,98 (1,05)	8,41 (1,54)	12,96 (2,26)	NA
3	1,28 (0,28)	4,37 (0,89)	9,45 (1,95)	13,47 (2,47)	20,09 (2,49)	NA
4	1,08 (0,18)	5,57 (1,05)	9,55 (1,80)	14,46 (2,69)	18,02 (3,31)	23,02 (3,95)
5	1,24 (0,23)	5,83 (0,90)	9,88 (1,64)	15,03 (2,46)	18,98 (2,96)	24,23 (3,26)
6	1,13 (0,28)	5,62 (1,45)	9,18 (2,45)	13,80 (3,51)	16,95 (3,88)	21,19 (4,16)
7	0,77 (0,07)	1,67 (0,15)	4,00 (0,38)	5,64 (0,57)	8,48 (0,93)	NA

NA = Não analisado. Resultados expressos como média de 10 repetições analíticas simultâneas e independentes e estimativas de desvio padrão. Teste 1 = Controle (sem tratamento); Testes 2 a 6 = tratamentos com soluções filmogênicas de resíduo industrial nas concentrações de 1%, 3%, 5%, 10% e 15%, respectivamente. Teste 7 = solução filmogênica com cera de carnaúba.

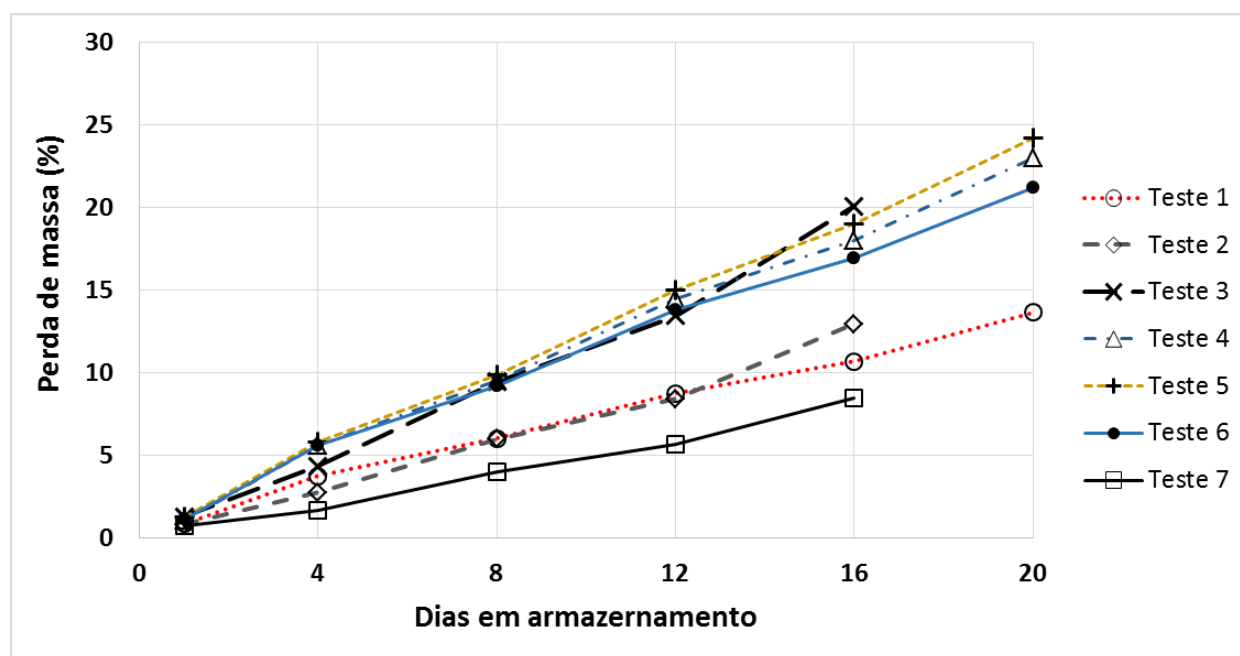


Figura 4. Evolução da perda de massa em laranjas 'Pêra' recobertas com solução filmogênica de resíduo industrial de urucum, armazenadas em câmaras climatizadas a uma temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e Umidade Relativa de $70\% \pm 5\%$. Teste 1 = Controle (sem tratamento); Testes 2 a 6 = tratamentos com soluções filmogênicas de resíduo industrial nas concentrações de 1%, 3%, 5%, 10% e 15%, respectivamente. Teste 7 = solução filmogênica com cera de carnaúba.

A Figura 5 apresenta amostras de uma laranja do teste controle e de uma laranja recoberta com solução filmogênica de resíduo industrial de urucum, cortadas ao meio. Conforme pode ser observado, houve uma diminuição nas espessuras do epicarpo e mesocarpo na amostra de laranja submetida ao recobrimento com solução filmogênica de resíduo industrial de urucum. Essa diminuição pode ser atribuída à perda de umidade observada durante todo o estudo.

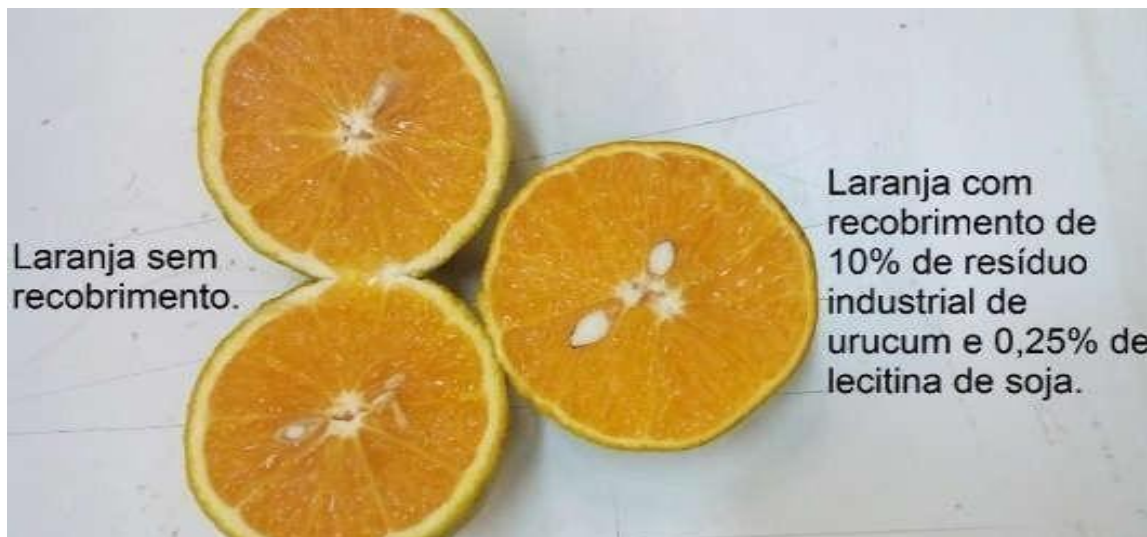


Figura 5: Comparativo de laranja recoberta com resíduo industrial de urucum e não recoberta.

Sugere-se a continuidade do estudo procurando separar o óleo vegetal do material ceráceo do resíduo industrial de urucum antes de sua aplicação na cobertura de frutas. Além disso, uma caracterização dos componentes desse material poderia orientar a sua aplicação em outras áreas como cosméticos e fitoterapia.

4. CONCLUSÃO

Esse trabalho apresenta pela primeira vez a quantificação de cera em sementes de urucum, indicando uma concentração inferior a 5% de material ceráceo no extrato lipídico do urucum, o que corresponde a concentrações inferiores a 0,2% de cera nas sementes. Por outro lado, o fracionamento industrial da material insaponificável do óleo de sementes de urucum, para a separação de fitoterápicos como o geranilgeraniol e os tocotrienóis, resulta em um grande volume de um resíduo ceráceo que necessita de estudo para seu aproveitamento. O uso como filmes para o recobrimento de fruta pós-colheita esbarrou na elevada concentração de óleo vegetal presente nesse resíduo,



sugerindo a necessidade de separação prévia desse óleo para esse tipo de aplicação. Por fim sugere-se a continuidade desses estudos buscando caracterizar a composição da cera das sementes de urucum visando sua aplicação em áreas como a fitoterapia e a cosmética.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida ao primeiro autor e à Fapesp pela bolsa de pós doutorado concedida à orientadora.

6. REFERÊNCIAS

CARVALHO, P. R. N. **Urucum: Uma semente com a história do Brasil**. Campinas - SP. Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, 2020, 320 p.

CARVALHO, P.R.N.; CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B. Estudo da composição de sementes, cachopas, folhas e galhos do urucueiro. In: Anais do II SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS Campinas: ITAL, 1991. P. 317. Disponível em: <https://www.ourucum.com.br/simposio-internacional>. Acesso em: 04 jul. 2022.

HORWITZ, W. (Ed). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18 th ed. Gaithersburg, Maryland. AOAC, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Editora Ministério da Saúde. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 4ª edição, 1ª edição digital. 2008. 1020 p.

KONRAD, E. C. G.; TARSITANO, M. A. A.; COSTA, S. M. A. L. Análise econômica da cultura do urucum (*Bixa orellana*) em Adamantina, SP. **Cultura Agrônômica**, Ilha Solteira, v. 24, n. 1, p. 93 — 102, 2015.

MORRISON, W. H.; ROBERTSON, J. A. Solvent winterization of sunflower seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 52, n. 5, p. 148–150, maio de 1975.

OLIVEIRA, J. V. S.; FABRI, E. G.; MARTINS, M. H.; AMARO, N. P. L.; CARVALHO, P. R. N. Avaliação agromorfológica e química dos acessos do banco de germoplasma de urucum (*Bixa orellana* L.) do IAC. In. **Anais do 14º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC 2020**. Campinas, SP. 2020. ISBN 978-65-88414-00-2. Disponível em: <https://www.ciic.cnptia.embrapa.br/#>. Acesso em 01/02/2022.