

ESTUDO DE VIDA-DE-PRATELEIRA DO CORANTE (BIXINA) EXTRAÍDO DAS SEMENTES DE URUCUM (*Bixa orellana*, L.)¹

Paulo Roberto Nogueira CARVALHO, Claire Isabel G.L. SARANTÓPOULOS, Issao SHIROSE, Marta Gomes da SILVA

RESUMO: Foi estudada a degradação de um corante sólido, obtido pela extração alcoólica das sementes de urucum (*Bixa orellana*, L.), contendo inicialmente 31,36% de bixina, em embalagens com diferentes taxas de permeabilidade ao oxigênio: filme laminado com alumínio, filme metalizado, filme co-extrudado de nylon e polietileno de baixa densidade e filme de polietileno de baixa densidade. O estudo de estabilidade foi realizado a 30°C por um período de 368 dias, com avaliações periódicas de teor de pigmento. Observou-se que o teor de bixina diminuiu significativamente entre as duas a três primeiras semanas, em todas as embalagens. A partir de então, manteve-se, com exceção da embalagem de polietileno, um teor médio de 28,33% de bixina. No corante acondicionado nas embalagens de polietileno de baixa densidade verificou-se uma taxa de degradação de bixina de aproximadamente 0,04% ao dia, durante todo o restante do estudo.

PALAVRAS-CHAVE:

Urucum; Bixina; Embalagem; Vida-de-prateleira.

SUMMARY: STUDY OF THE SHELF-LIFE OF THE COLOUR (BIXIN) FROM ANNATO SEEDS (*BIXA ORELLANA*, L.). The degradation of annatto powder (*Bixa orellana*, L.), in packages with different oxygen transmission rates (aluminium laminated film, metallised film, nylon and polyethylene coextruded film and polyethylene film) was studied. The storage was carried out at 30°C during 368 days. The initial bixin level (31,36%) was reduced during the first two to three weeks in all packages, but stabilized there after, at the bixin level of 28,33%, except in polyethylene film. The product packaged in polyethylene bags showed a bixin degradation rate of 0.04% per day during the study.

KEY-WORDS:

Annatto; Bixin; Package; Shelf-life.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes extraídos das sementes de urucum (*Bixa orellana*, L.) destacam-se como os corantes naturais mais utilizados pela indústria de alimentos de todo o mundo. Neste contexto, o Brasil apresenta-se como o principal produtor e exportador deste pigmento, através da semente "in natura" e, cada vez mais, na forma de corantes semiprocessados (CARVALHO & YABIKU 1991).

Uma das maiores dificuldades encontradas neste comércio é a labilidade dos pigmentos envolvidos, que sofrem rápida degradação durante o transporte e o armazenamento. Esta labilidade é característica dos carotenóides, classe à qual pertence a bixina (McKEOWN & MARK 1962).

A bixina, um éster monometílico de um ácido dicarboxílico denominado norbixina (Figura 1), é o pigmento natural de maior concentração nas sementes de urucum, podendo representar mais de 80% dos carotenóides totais presentes (PRESTON & RICKARD 1980). Sua estrutura molecular, formada por uma série de duplas ligações conjugadas, a torna altamente instável a fatores como a luz, oxigênio e temperatura (NAJAR *et al.* 1988).

A comercialização desse corante exige, portanto, uma embalagem que lhe ofereça proteção contra o oxigênio do ambiente de estocagem, a fim de serem mantidos os altos teores iniciais de carotenóides, aos quais está associado o preço do produto. Por outro lado, a especificação do nível adequado de barreira ao oxigênio da embalagem é

1 - Recebido para publicação em: 06/10/92.

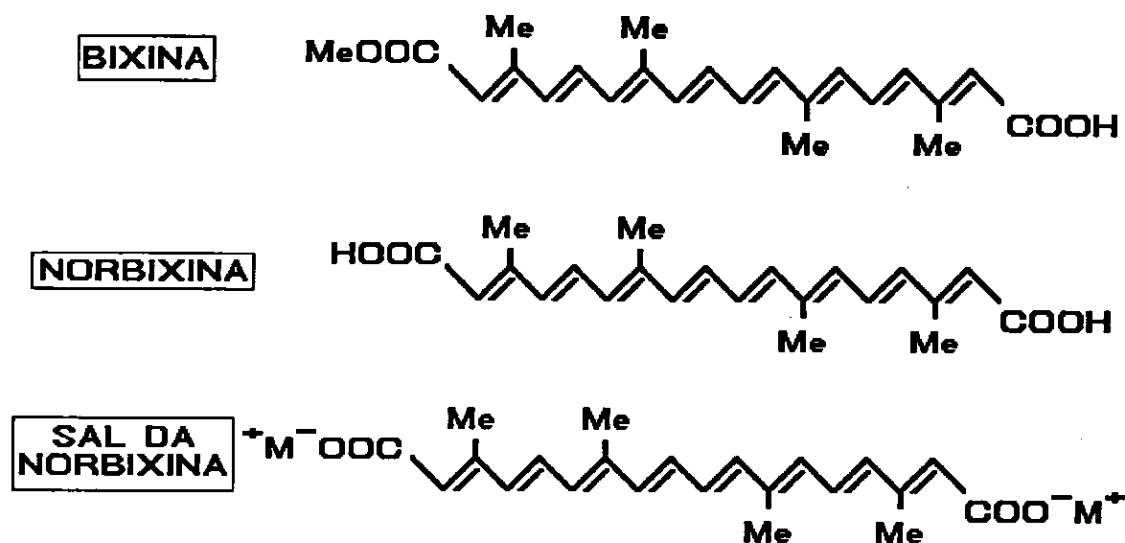


FIGURA 1. Fórmulas estruturais da bixina, da norbixina e seu sal ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ou K^+).

importante, visto que o custo do material de embalagem está associado aos componentes da estrutura que funcionam como barreira ao oxigênio. Tendo tudo isso em vista, procurou-se estudar a degradação sofrida por um corante sólido de urucum em embalagens com diferentes taxas de permeabilidade ao oxigênio, procurando, com isso, oferecer subsídios para o acondicionamento adequado deste produto, durante todas as etapas de sua comercialização.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo foi utilizado um corante sólido de urucum, contendo inicialmente 31,36% de bixina. Este produto foi obtido pela extração alcoólica dos pigmentos das sementes, seguida de separação, secagem e trituração (Figura 2). A composição centesimal média deste tipo de corante está apresentada no Quadro 1.

O corante sólido foi acondicionado em quatro tipos de embalagens com taxas de permeabilidade ao oxigênio distintas. As características destas

embalagens e suas respectivas propriedades de barreira foram determinadas segundo metodologia descrita por PADULA *et al.* 1989 e são apresentadas no Quadro 2.

Cada embalagem continha aproximadamente 10g de corante. A fim de avaliar o efeito do oxigênio residual na embalagem sobre a degradação do corante, parte do lote embalado no laminado com folha de alumínio (PET/Al/PEBD) foi submetido ao acondicionamento a vácuo (22,5 pol Hg). Para tanto foi utilizada uma seladora a vácuo de câmara, marca Selovac modelo CV-18. O fechamento das demais embalagens foi feito em uma seladora marca Sentinel, modelo 12-12ASD.

O produto embalado foi, então, estocado na ausência de luz, a 30°C e 90%UR. Periodicamente foram tomadas duas embalagens de cada tipo e o teor de bixina medido em duplicata. Durante os cinco primeiros meses, os teores de bixina foram avaliados a cada 15 dias, passando a cada 30 dias durante o restante do estudo.

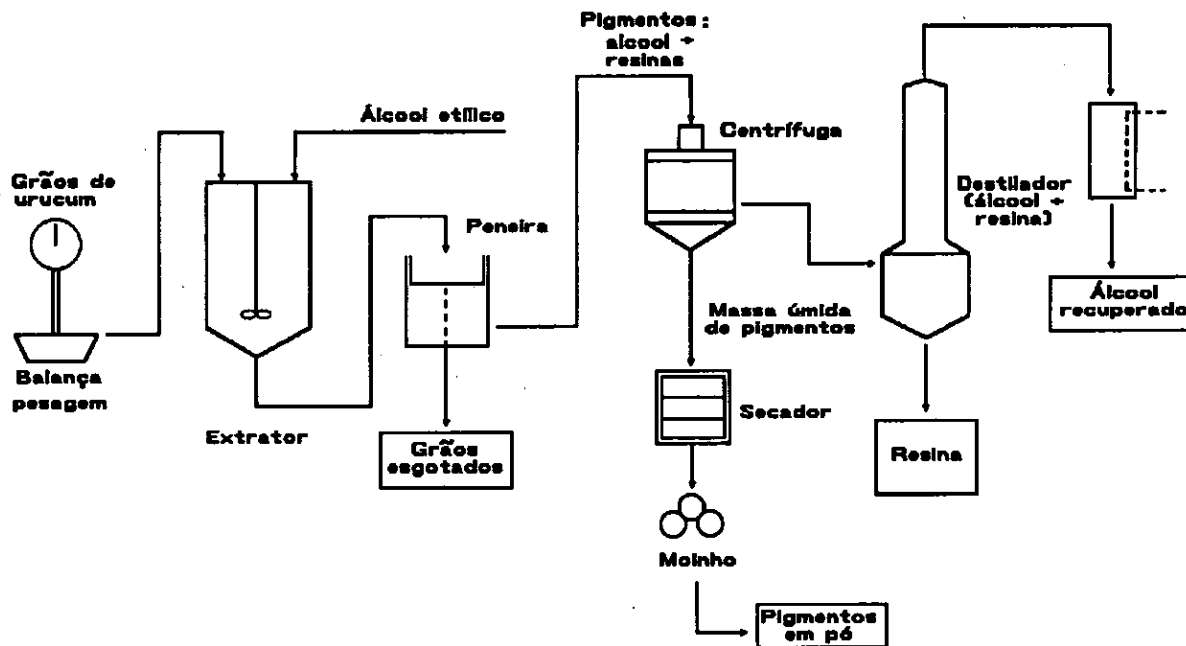


FIGURA 2. Fluxograma de produção de corante de urucum através de extração com álcool etílico.

QUADRO 1. Composição centesimal média do pigmento de urucum, obtido através de extração alcoólica.

Componentes	Porcentagem
Bixina	30,0
Carboidratos totais	40,0
Extrato etéreo	20,0
Proteína bruta	2,5
Cinzas	2,5
Umidade	5,0

Para a avaliação do teor de bixina foi pesado 0,1g de amostra que posteriormente foi diluído com clorofórmio, em um balão volumétrico de 100ml, com auxílio de ultra-som. A seguir foi tomada uma alíquota que foi diluída até uma concentração apropriada para a leitura espectrofotométrica. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro marca Varian, modelo UV-634, com duplo feixe, a um comprimento de onda de 470nm. Para o cálculo foi utilizado um

$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2826$. Os resultados foram submetidos à análise de variância e comparados pelo teste de Tukey ao nível de erro de 5%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Quadro 3 apresenta as médias dos resultados analíticos para cada uma das embalagens

QUADRO 2. Características das embalagens utilizadas no estudo.

Materiais	Espessura total (μm)	TPO ₂ a 25°C/0%UR (cm ³ (CNTP)/m ² /dia)	TPVA a 38°C/90%UR (g/m ² /dia)
PET/Al/PEBD	96	0,3117	0,0467
BOPPmet./PEBD	49	2,897	0,733
PA/PEBD	72	42,18(75%UR)	6,41
PEBD	50	2550	5,57

TOP₂: Taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA: Taxa de permeabilidade ao vapor de água

PET: Polietileno tereftalato

Al: alumínio

PEBD: Polietileno de baixa densidade

BOPP met: Polipropileno biorientado metalizado

PA: Poliamida (nylon)

QUADRO 3. Teores médios em percentagem de bixina encontrados no corante acondicionados nas diversas embalagens estudadas.

Dias	Embalagens				
	PET/Al/PEBD a vácuo	PET/Al/PEBD	BOPPmet/PEBD	PA/PEBD	PEBD a vácuo
14	28,14ab	29,16a	28,62ab	27,08ab	26,53b
29	27,96a	27,56a	27,49a	25,98ab	24,43b
43	28,79a	29,32a	29,00a	26,28b	24,22b
58	28,24ab	29,36a	28,84ab	26,79b	23,45c
73	29,18a	29,14a	25,61b	26,46b	23,02c
88	29,08a	29,41a	28,10a	24,56b	22,57b
103	29,80a	29,72a	28,60a	27,64a	22,40b
118	26,06c	30,46a	29,40ab	28,12bc	22,05d
133	29,78a	30,08a	29,23a	27,94a	21,20b
148	29,84ab	30,10a	29,37ab	27,88b	20,78c
178	30,12a	29,72a	29,46a	27,23b	19,13c
208	29,70ab	30,20a	29,18ab	27,75b	17,98c
231	30,09a	30,16a	28,20ab	27,00b	16,79c
266	28,18ab	29,60a	28,45ab	26,72b	15,28c
300	28,06ab	29,17a	27,97ab	26,42b	12,62c
330	28,75a	28,74a	28,30a	27,30a	13,32b
368	28,24a	28,82a	27,36a	27,64a	13,35b

a,b,c: Os valores na mesma linha acompanhados pela mesma letra não diferem significativamente entre si ao nível de erro de 5% de probabilidade pelo teste de TUKEY.

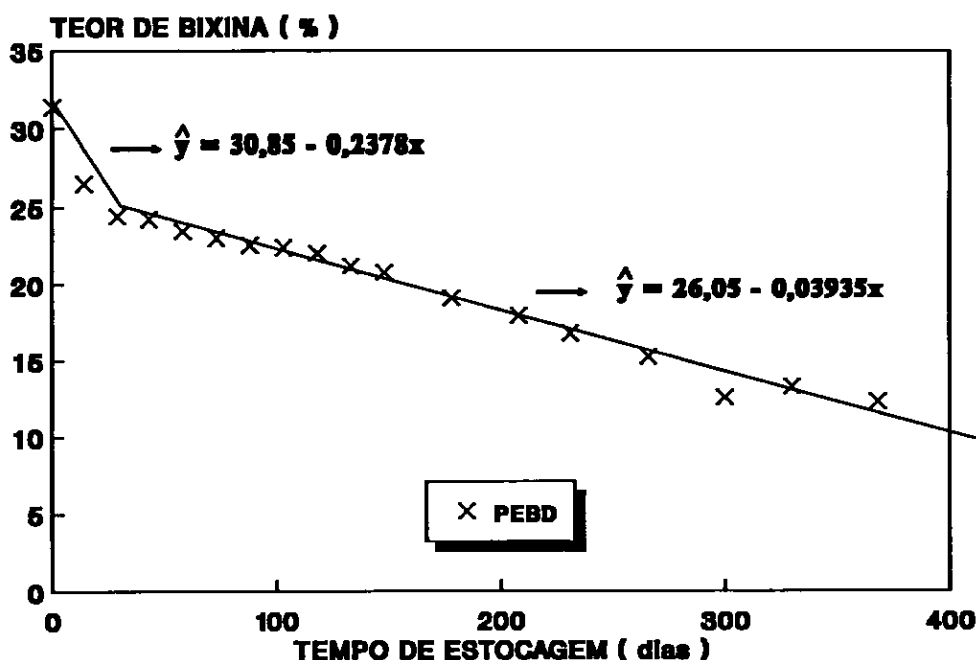


FIGURA 3. Efeito da embalagem de PEBD na preservação de bixina, durante estocagem a 30°C.

estudadas. Estudou-se também a relação funcional entre o teor de bixina e o tempo de estocagem.

Foram obtidos os seguintes valores estatísticos:

- variância do erro do experimento = 0,5964
- coeficiente de variação do experimento = 2,86%
- diferença mínima significativa (d.m.s.) do teste de Tukey ao nível de erro de 5% = 2,16

O teor de bixina diminuiu significativamente durante as primeiras duas a três semanas no corante acondicionado em todas as embalagens, sendo que a alteração posterior do teor de bixina não foi significativa, com exceção da embalagem PEBD, cujo modelo de degradação, apresentado na Figura 3, é descrito pelas equações:

$$0 - 24 \text{ dias: } y = 30,85 - 0,2378x$$

$$24 - 368 \text{ dias: } y = 26,05 - 0,03935x, \text{ onde}$$

y = teor de bixina (%)

x = tempo de estocagem (dias)

A acentuada degradação do teor de bixina em todo o sistema de embalagem, durante as primeiras semanas de estocagem a 30°C, poderia ser explicada pelo consumo, neste primeiro período, de substâncias oxidantes possivelmente presentes na amostra, que se esgotaram nas primeiras semanas, não sendo mais fonte de degradação do pigmento nos períodos posteriores. Esta teoria é reforçada pelo comportamento do corante acondicionado na embalagem PEBD, que possui alta taxa de permeabilidade ao oxigênio e onde o teor de bixina diminuiu à taxa de 0,24% ao dia nos primeiros 24 dias e à taxa de 0,04% a partir de então (Figura 3).

Com base na análise da Figura 4 observa-se que na embalagem PA/PEBD, o teor de bixina diminuiu à taxa de 0,18% ao dia até o 20º dia, seguido de uma estabilização ao redor de 27,05% durante todo o restante do estudo. Na embalagem BOPP met/PEBD, o teor de bixina diminuiu à taxa de 0,20%

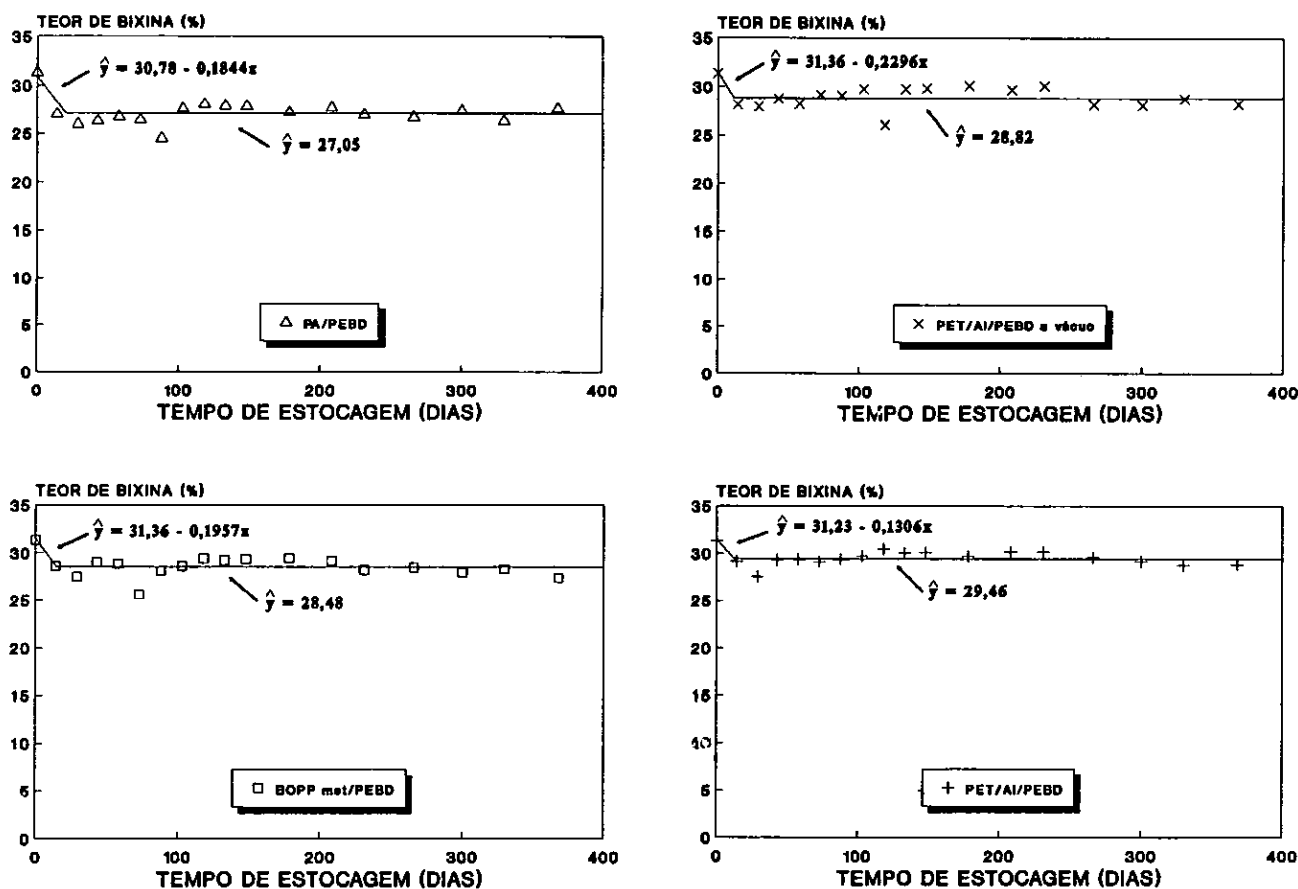


FIGURA 4. Efeito de embalagens com taxas de permeabilidade ao oxigênio na preservação de bixina durante estocagem a 30°C.

ao dia até o 15º dia, seguido de uma estabilização ao redor de 28,48% até o final do estudo.

Ainda na Figura 4 observa-se que na embalagem PET/Al/PEBD, o teor de bixina diminuiu à taxa de 0,13% ao dia até o 14º dia, seguido de uma estabilização ao redor de 29,46% durante os períodos seguintes. Quando esse resultado é comparado ao da embalagem PET/Al/PEBD a vácuo, também apresentado na Figura 4, onde o teor de bixina diminui até o 11º dia a uma taxa de 0,23%, estabilizando, a seguir, ao redor de 28,82%, nota-se que o oxigênio residual no interior da embalagem

pequena, para 10g do produto, não afetou a estabilidade do corante.

Os resultados permitem concluir que materiais de embalagem com taxa de permeabilidade ao oxigênio de até $42\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{m}^2/\text{dia}$ a 25°C conferem adequada proteção ao produto durante um ano de estocagem a 30°C e 90%UR na ausência de luz. Tal barreira ao oxigênio pode ser obtida com estruturas co-extrudadas ou laminadas de nylon e polietileno de baixa densidade. O estudo mostrou que o produto não requer a proteção de embalagens mais sofisticadas e caras como a dos filmes laminados com substratos metalizados ou com folha

de alumínio. Além disso é possível obter com embalagens PA/PEBD pigmentadas, barreira à luz, o que poderá proteger o pigmento durante o transporte, manuseio ou armazenamento em ambiente iluminado.

Na comercialização do corante, a nível industrial, a interação do pigmento com o oxigênio residual na embalagem poderá diferir daquela verificada neste estudo, tendo em vista o pequeno tamanho das embalagens estudadas (aproximadamente 10g de corante por embalagem), que favoreceu a eliminação do ar em seu interior, mesmo sem a aplicação de vácuo mecânico.

Finalmente, devido ao ótimo desempenho da embalagem PA/PEBD, recomenda-se a utilização desse tipo de estrutura, otimizando-se a taxa de permeabilidade ao oxigênio necessária à proteção deste corante, em função da quantidade de produto a ser comercializada por embalagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARVALHO, P.R.N & YABIKU, H.Y. Seminário de corantes naturais para alimentos, 2. Simpósio Internacional de Urucum, 1. Resumos ... Campinas, ITAL, 1991. 321p.
- McKEOWN, G.C. & MARK, E. The composition of oil-soluble annatto food colors. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Baltimore, 45(3):761-6, 1992.
- NAJAR, S.V.; BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Effects of light, air, antioxidants and pro-oxidants on annatto extracts (*Bixa orellana*). *Food Chemistry*, Inglaterra, 29:283-9, 1988.
- PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V. Embalagens plásticas: controle de qualidade. Campinas, ITAL/SBCTA, 1989, 202p.
- PRESTON, H.D. & RICKARD, M.D. Extraction and chemistry of annatto. *Food Chemistry*, Inglaterra, 5:7-56, 1980.