

## TEOR DE BIXINA EM QUATRO VARIEDADES DE *BIXA ORELLANA* L. CULTIVADAS NA PARAÍBA

José Maria Barbosa-Filho\*  
 Raimundo Nonato da Silva-Filho\*  
 Bruno Freitas Lira\*  
 Rui Oliveira Macêdo\*  
 Marcelo Sobral da Silva\*  
 Maria Célia de Oliveira Chaves\*  
 Maria de Fátima Vanderlei de Souza\*  
 Emídio Vasconcelos Leitão da-Cunha\*  
 Petrônio Filgueiras de Athayde-Filho\*\*

Neste trabalho foi verificado o teor de óleos, sólidos e bixina em sementes de quatro variedades de *Bixa orellana* L. cultivadas na Paraíba: "Casca verde", "Casca vermelha", "Bico de calango" e "Grão preto". Os melhores resultados foram obtidos com os tipos "Casca verde" e "Casca vermelha" que apresentaram um rendimento em bixina pura, cristalina, de 1,3 e 1,1%, respectivamente.

**Unitermos:** *Bixa orellana*, Bixaceae, urucum, óleo, bixina

\* Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5009, 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil

\*\* Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-030, Recife, PE, Brasil

## INTRODUÇÃO

O urucueiro (*Bixa orellana* L.) é um arbusto originário da América Tropical mas devido a sua grande procura como fonte de corante natural para alimentos, medicamentos e cosméticos, hoje encontra-se distribuído em vários continentes, daí sua vasta sinonímia vulgar: Annatto, Achote, Ditaque, Guajachotte, Kisafu, Roucou, Shambu e outros. No Brasil, é conhecido vulgarmente por urucu, urucum, açafroa, açafrao e açafroeira da terra.

Freire<sup>1</sup> comentou que a dúvida sobre os nomes urucum e açafrao relaciona-se ao fato de ambos serem plantas fornecedoras de material corante mas na realidade pertencem a família e gêneros diferentes, para este autor o urucueiro é a nossa *Bixa orellana* L. (Bixaceae) rica em bixina enquanto que a açafroeira é a *Curcuma longa* L. (Zingiberaceae) planta cultivada na Índia, Malásia e China, fornecedora do corante curcumina. Os principais produtores de urucum são o Brasil, Peru e Quênia. A maior área de cultivo na Paraíba fica na região do Piemonte da Borborema, cujo principal município produtor é Guarabira, com uma produção em 1996, de 691 t de sementes/ano<sup>2</sup>.

O extrato comercial das sementes de urucum é rico em vários pigmentos coloridos que vão do amarelo pálido ao vermelho purpura, constituído de óleos resinas e sólidos. A primeira substância isolada foi a bixina, em 1875, mas só teve sua estrutura química e estereoquímica determinada completamente em 1961<sup>3</sup>. Atualmente mais de duas dezenas de substâncias foram isoladas das sementes de *Bixa orellana*. O Quadro 1 mostra os principais terpenos encontrados nesta planta.

A cada dia cresce a demanda por este produto natural, na medida em que fica provado que uma grande parte dos corantes sintéticos são prejudiciais a saúde. O corante de urucum é um dos poucos que têm o seu uso permitido pela FAO, por não ser nocivo a saúde e não alterar a qualidade dos alimentos. Essas notícias têm tido tanta repercussão que a maioria dos países desenvolvidos estão abolindo progressivamente o emprego destes corantes sintéticos para uso humano e liberando o máximo os naturais.

Neste trabalho foram analisados as sementes de quatro diferentes variedades (tipos) de urucueiro cultivados na Paraíba: "Casca verde", "Casca vermelha", "Bico de calango" e "Grão preto", quanto ao teor de óleo (material extraído com hexano), sólidos (material extraído com clorofórmio) e finalmente a bixina pura, obtida através de recristalizações.

**MATERIAL E MÉTODOS****Material botânico**

As sementes de *Bixa orellana* L. pertencentes a quatro variedades: "Casca verde", "Casca vermelha", "Bico de calango" e "Grão preto", foram fornecidas pela Estação Experimental de Mangabeira, de propriedade da EMEPA-PB (Empresa Estadual de Pesquisas Agropecuária da Paraíba).

**Extração**

As sementes não trituradas, secas na estufa a 45°C, foram extraídas em soxhlet com hexano por um período de 8 horas, após evaporação do solvente em rotavapor obteve-se um produto oleoso vermelho escuro que foi denominado de "Fração oleosa". Em seguida, as sementes foram extraídas com clorofórmio, também por um período de 8 horas, após evaporação do solvente obteve-se um resíduo sólido, de coloração avermelhada, que foi denominado de "Concentrado de bixina". A bixina pura, foi obtida da seguinte maneira: o resíduo clorofórmico foi resolubilizado numa mistura clorofórmio-acetona (1:1) e deixado no "freezer" por 24 horas. No dia seguinte o precipitado foi filtrado e recristalizado em  $\text{CHCl}_3$ , fornecendo então a bixina pura, na forma de cristais vermelho púrpura de p. f. 195-196°C.

**Bixina**

UV  $\lambda$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) nm: 505, 470, 440

IV  $\nu$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3450, 1720, 1650, 1610, 1560, 1380, 1160 e 950

EM  $m/z$  (rel. int.): 394 [M<sup>+</sup>] (3), 341 (2), 288 (2), 183 (3), 149 (20), 91 (100)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.83 (1H, *d*,  $J=15.5$  Hz, H-7), 7.20 (1H, *d*,  $J=15.5$  Hz, H-7'), 6.35-7.00 (10H, *m*, 10 x =CH), 5.80 (1H, *d*,  $J=15.5$  Hz, H-8), 5.66 (1H, *d*,  $J=15.5$  Hz, H-8'), 3.60 (3H, *s*, OMe), 1.80-2.00 (12H, *m*, 4 x =CMe).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

São conhecidos mais de 40 variedades de urucueiro espalhados pelo mundo inteiro, na Paraíba, os tipos comumente cultivados são denominados vulgarmente de "Casca vermelha", "Casca verde", "Bico

de calango" e "Grão preto". Estes nomes são baseados em critérios analógicos, como se explica: Grão preto, em função da coloração preta do arilo da semente; Bico de calango, devido ao formato do fruto (cápsula) que lembra o focinho do calango (largato muito conhecido no Nordeste); Casca verde e Casca vermelha, denominações locais em decorrência da coloração da casca das cápsulas, cuja distinção é feita, principalmente, antes da completa maturação dos frutos, a partir da qual, ambas adquirem uma cor marrom-escuro<sup>4</sup>.

Vários métodos para extração de bixina estão descritos na literatura e uma revisão pode ser encontrado em Bhalkar<sup>5</sup>. Neste trabalho as sementes não trituradas das quatro variedades acima especificadas foram tratados com hexano, cujos resultados estão descritos na Tabela 1. Este solvente consegue facilmente extrair quase uma dezena de constituintes químicos de natureza oleosa, previamente descritos no Quadro 1. É preciso utilizar clorofórmio para obter a bixina misturada com outros constituintes mais polares. Essa massa de corante solúvel em clorofórmio denominamos "Concentrado de bixina". Observa-se na Tabela 1 que embora a variedade "Grão preto" tenha apresentado um resíduo de substâncias solúveis em clorofórmio de 4,6%, na realidade o teor em bixina foi quase insignificante, 0,07%. A literatura é farta em teores que variam de 0,2 a 7%, mostrando sem dúvida, uma grande confusão entre alguns autores que consideram a massa de corante extraída do urucum com a própria bixina. A bixina pode ser separada dos outros constituintes apenas por recristalizações sucessivas com o próprio clorofórmio, conforme descrito em materiais e métodos e cujo rendimento para cada variedade cultivada na Paraíba encontra-se descrito na Tabela 1. A bixina pura, apresenta-se como cristais vermelho-púrpura de ponto de fusão 195-196°C. A identificação da bixina foi feita através de análise espectral de UV, IV, EM e RMN de  $^1\text{H}$  comparados com dados da literatura<sup>6</sup>.

**Tabela 1.** Rendimentos em óleos, sólidos e bixina em variedades de *Bixa orellana* cultivadas na Paraíba

Variedades analisadas	Extrato hexânico Fração oleosa	Extrato clorofórmico Concentrado de bixina	Bixina pura, cristalina
Casca verde	2,9 %	4,9 %	1,3 %
Casca vermelha	3,3 %	5,8 %	1,1 %
Bico de calango	2,6 %	5,1 %	0,9 %
Grão preto	2,8 %	4,6 %	0,07 %

Média de três determinações para cada variedade

## CONCLUSÃO

As sementes de quatro variedades de *Bixa orellana* cultivadas na Paraíba: "Casca verde", "Casca vermelha", "Bico de calango" e "Grão preto", foram analisadas quanto ao teor de óleos, sólidos e bixina.

Quanto ao teor em material oleoso e sólidos, as quatro variedades apresentaram rendimentos aproximadamente iguais, em média de 2,9 e 5,1%.

Após obtenção da fração oleosa com hexano, a bixina pode ser isolada, pura e cristalina, através de extração e recristalização com clorofórmio.

As variedades que apresentaram maiores teores em bixina, por ordem decrescente, foram "Casca verde", "Casca vermelha" e "Bico de calango", com rendimento de 1,3, 1,1 e 0,9%, respectivamente. A variedade "Grão preto" apresentou um rendimento tão insignificante em bixina, 0,07%, que seu cultivo não deve ser estimulado se for cultivada com este propósito.

## SUMMARY

In this work it was verified the content of oils, solids and bixin in seeds of four varieties of *Bixa orellana* L. cultivated in Paraíba: "Casca verde", "Casca vermelha", "Bico de calango" and "Grão preto". The best results were obtained with the types "Casca verde" and "Casca vermelha" that presented an yield in pure, crystalline bixina, of 1,3 and 1,1%, respectively.

**KEY WORDS:** *Bixa orellana*, Bixaceae, annatto, oil, bixin

**Quadro 1.** Terpenóides encontrados nas sementes de *Bixa orellana* L.

Substância	Aspecto físico	Literatura
Farnesil acetona	Óleo	6
Fitoeno	Óleo	7
Fitoflueno	Óleo	7
Geranil geraniol	Óleo	6,8
Geranil geranil formato	Óleo	6
Geranil geranil octadecanoato	Óleo	6
Mistura de estéres de ácidos graxos	Óleo	9
δ-Tocotrienol	Óleo	6
Bixina	195°C	6

(continuação...)

Substância	Aspecto físico	Literatura
Cis-Bixina	189-190°C	10
Trans-Bixina (Isobixina)	195 °C	6,10
Metil bixina	162 °C	6,10
α-Norbixina	280 °C	10
β-Norbixina	250 °C	10
β-Caroteno	183 °C	11
ε-Caroteno	199-201°C	7
Cryptoxantina	172-173 °C	12
Luteína	196 °C	12
Neurosporeno	124 °C	7
Zeaxantina	215 °C	12
9'Z-6'-Apo-ψ-carotenol	não especificado	7
9'Z-Apo-6'-licopenoato de metila	não especificado	7
9Z,9'Z-6,6'-diapocarotenato de metila	não especificado	13
9Z-6,6'-diapocarotenato de metila	não especificado	13
9Z-8'-oxo-6,8'-diapocarotenato de metila	não especificado	13
9Z-10'-oxo-6,10'-diapocarotenato de metila	não especificado	13
9Z-6'-oxo-6,6'-diapocarotenato de metila	não especificado	13
9Z-6'-oxo-6,5'-diapocarotenato de metila	não especificado	13

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FREIRE, J. Ligeiras informações sobre a cultura e a indústria do urucu. Rio de Janeiro, Diretoria de Estatística da Produção, 12p, 1937.
2. Avaliação da cultura do urucum (*Bixa orellana* L.) na Paraíba. Relatório Anual de Atividades 1996. EMEPA-PB Empresa Estadual de Pesquisa Agropecuária da Paraíba S/A, João Pessoa - PB, Agosto de 1997.
3. BARBER, M.S., HARDISSON, A., JACKMAN, L.M. & WEEDON, B.C.L. - Studies in nuclear magnetic resonance of the bixin. *J. Chem. Soc.* 1625, 1961.
4. BATISTA, F.A.S., DANTAS, E.C.S., BARBOSA, M.M. & SANTOS, E.S.A cultura do urucueiro - Documento Número 10 - EMEPA-PB, 1988.
5. BHALKAR, S.V. & DUBASH, P.J. - Methods of extraction of annatto from the seeds of *Bixa orellana*. *Indian J. Dairy Sci.*, 36(2): 157-161, 1983.

6. JONDIKO, I.J.O & PATTENDEN, G. - Terpenoids and an apocarotenoid from seeds of *Bixa orellana*. *Phytochemistry* 28(11): 3159-3162, 1989.
7. MERCADANTE, A.Z. , STECK, A., RODRIGUEZ-AMAYA, D., PFANDER, H. & BRITTON, G. - Isolation of methyl 9'Z-apo-6'-lycopenoate from *Bixa orellana*. *Phytochemistry* 41(4): 1201-1203, 1996.
8. CRAVEIRO, A.A. , OLIVEIRA, C.L.A. & ARAÚJO, F.W.L. - The presence of geranylgeraniol in *Bixa orellana* Linn. *Química Nova* 12(3): 297-298, 1989.
9. MATOS, F.J.A., ALENCAR, J.W. & CRAVEIRO, A.A. - Composição do óleo das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). Resumos da 39ª. Reunião Anual da SBPC, 101-D. 2.5, 1987.
10. BUCKINGHAM, J. - Dictionary of Natural Products, N-00660, Chapman & Hall, London, 1993.
11. ANGELUCCI, E., ARIMA, K. H. & KUMAGAI, E.A. - Annatto. 1. Preliminary data of the chemical composition. *Colet. Inst. Technol. Aliment.* 11: 89-96, 1980.
12. TIRIMANNA, A.S.L. - Study of the carotenoid pigments of *Bixa orellana* L. seeds by thin layer chromatography. *Mikrochim. Acta* 2: 11-16, 1981.
13. MERCADANTE, A.Z., STECK, A. & PFANDER, H. - Isolation and structure elucidation of minor carotenoids from annatto (*Bixa orellana* L.) seeds. *Phytochemistry* 46(8): 1379-1383, 1997.