

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA**  
**ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANDRÉ LEITE BELTRÃO SILVA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO CORANTE AZUL NATURAL DO**  
**JENIPAPO VIA SOLVENTE**

MANAUS

2021

**ANDRÉ LEITE BELTRÃO SILVA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO CORANTE AZUL NATURAL DO  
JENIPAPO VIA SOLVENTE**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação  
em Engenharia Química da Escola Superior de  
Tecnologia da Universidade do Estado do  
Amazonas, para obtenção do título de Bacharel  
em Engenharia Química.**

**Orientadora: Prof. Dra. Érica Simplício de Souza**

**MANAUS**

**2021**

### **Ficha Catalográfica**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
**Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.**

B453e Beltrão Silva, André Leite  
Estudo da extração do corante azul de jenipapo via  
solvente / André Leite Beltrão Silva. Manaus : [s.n], 2021.  
60 f.: color.; 29 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -  
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2021.  
Inclui bibliografia  
Orientador: Souza, Érica Simpício de

1. Jenipapo. 2. Extração. 3. Solvente. I. Souza, Érica  
Simpício de (Orient.). II. Universidade do Estado do  
Amazonas. III. Estudo da extração do corante azul de  
jenipapo via solvente

**Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463**

**ANDRÉ LEITE BELTRÃO SILVA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO CORANTE AZUL NATURAL DO  
JENIPELO VIA SOLVENTE**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação  
em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do  
Amazonas**

Banca examinadora:

*Erica Souza*

---

Profa. Dra. Érica Simplício de Souza – Orientador

*Luciana Aires de Oliveira*

---

MSc. Luciana Aires de Oliveira – INPA

*Kiki Pinheiro Melo Braga*

---

Profa. Dra. Kiki Pinheiro Melo Braga – UEA

Conceito: APROVADO

Manaus, 19 de julho de 2021

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial e com grande carinho as minhas mães Surze Márcia e Valéria Moura, e aos meus pais Jaime Beltrão e Ricardo Cunha que, com muito carinho e persistência não pouparam esforços em me suportar durante esta longa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente começo meus agradecimentos a Deus, que sempre esteve me dando forças, e que nos ajuda nas principais necessidades do ser humano. Nunca me faltou alimento para comer, água para beber, vestimentas para usar. Também agradeço por estar vivo, mas não é qualquer agradecimento...no dia 03 de janeiro eu sofri um acidente de trânsito e acabei colidindo contra uma mureta; um dia depois talvez eu não retornaria do recesso do trabalho e muito menos a vida. Deus teve piedade de mim e agradeço todos os dias por esse livramento.

As minhas três mães: Surze Márcia (progenitora), Valéria Moura e Marisa Roballo. Agradeço todo o amor, carinho, recursos, afeto e compreensão ao longo desses anos.

Os meus três pais: Jaime André (progenitor), Ricardo Cunha e Gilberto Roballo, que de modo semelhante as mães, também fizeram parte de quem eu sou hoje, dos meus princípios, principalmente ético e moral.

Aos meus amigos Alexsávio Ferreira e Luiz Henrique que fizeram meus anos na faculdade (e para a vida toda) muito mais felizes. Quando penso no meu período acadêmico me vem na memória os momentos felizes e sorridentes que passei com vocês. O Luiz com seu senso de humor e o Alexsávio com seus ensinamentos, sempre disponível a ajudar e um grande amigo de coração.

A minha amiga e antiga colega de trabalho Sandryelle plácido, que é uma pessoa incrível e exemplo de vida, me inspiro muito nela, uma pessoa dedicada e compromissada, eu acompanhei sua evolução e me orgulho muito de minha amiga. Infelizmente não posso me estender, mas as lembranças são muitas.

A Tays Isabelle Brasil Abrahim, pelo suporte emocional me dado para enfrentar períodos da faculdade cujas forças me faltaram.

Ao meu melhor amigo Gabriel Roballo, que me aguentou e continuará me aguentando até meus últimos dias na Terra. Você tem um lugar no meu coração para sempre, é com grande orgulho que compartilho esse momento feliz de minha vida com você e espero que alcancemos todos os nossos objetivos juntos.

A minha orientadora Érica Simplício, por ter aceitado meu convite para me orientar e ser compreensiva comigo, sempre disponível durante as minhas necessidades desde as disciplinas ministradas até orientação.

Aos professores do curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amazonas e docentes no geral, em especial a professora Kiki Pinheiro que com muito carisma

e bom humor disseminou conhecimento e sempre me suportou em quaisquer necessidades acadêmicas.

A todos que contribuíram, seja com conhecimento ou uma palavra de carinho para minha formação de ensino superior.

## RESUMO

O jenipapo é o fruto do jenipapeiro, encontrado em toda América tropical. Pelo Brasil está presente principalmente nas regiões da mata atlântica e da Amazônia. Inúmeros são as suas aplicações, podendo ser usado para produção de licores e vinhos. Também é utilizado na medicina para combate de doenças relacionadas ao pulmão, fígado e baço. O que se destaca no fruto ainda verde é a sua capacidade de oferecer um corante azul marinho, cor bastante escassa quando se trata de corantes naturais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a extração do corante azul natural do jenipapo (*Genipa americana L.*) no estado de maturação verde com o uso de solventes acessíveis, atóxicos e baratos como a água e o etanol em seu estado puro. Os jenipapos, proveniente de um sítio próximo da Reserva Florestal Adolpho Ducke em Manaus, e foram transportadas para o laboratório C-38 da Escola Superior de Tecnologia – EST, para realização dos experimentos utilizando planejamento fatorial de  $2^3$  em duplicata. As variáveis independentes do planejamento fatorial foram temperatura (55 e 75 graus Celsius), solvente (água e etanol) e pH (4 e 6) gerando uma resposta de concentração de extração que foi obtida com o auxílio de um padrão de cor, azul de indigotina, que foi utilizado para descobrir as concentrações das amostras da extração com a utilização do espectrofotômetro de ultravioleta-visível de feixe duplo, após varredura para descoberta do comprimento de onda que apresenta maior pico. Avaliou-se no programa Statistica versão 13.5 os efeitos das variáveis sobre a resposta, gerando os gráficos de Pareto e de superfície, que ao final revelou que os ensaios com maior temperatura e utilizando água como solvente obtiveram melhor extração do corante azul e por consequência a tonalidade mais próxima do padrão de azul de indigotina, também revelaram que no cenário deste trabalho o pH não influenciou a extração. Nenhuma das extrações envolvendo o etanol puro obteve-se boa extração neste trabalho, tal fato se atribui da metodologia utilizada e da necessidade do solvente de possuir água em sua composição, no mínimo 5% de água misturado ao etanol. Foi obtido um modelo matemático ao final que expressa a relação entre as variáveis na concentração final do corante.

Palavras-chave: Jenipapo, Extração, Solvente.

## ABSTRACT

The genipap is the fruit of the genipap tree which is found throughout tropical America. In Brazil, it is mainly present in the regions of the Atlantic Forest and the Amazon. Its applications are numerous, and it can be used to produce liquors and wines. It is also used in medicine to combat diseases related to the lung, liver, and spleen. What stands out in fruit when is still green is its ability to offer a navy-blue dye, which is very scarce when we talk about natural dyes. The aim of this work was to evaluate the extraction of the natural blue dye from genipap (*Genipa americana L.*) in the green maturation state using accessible, non-toxic, and cheap solvents such as water and ethanol in its pure state. The genipaps are from a site near to the Adolpho Ducke Forest Reserve in Manaus and were transported to the C-38 laboratory of the Escola Superior de Tecnologia – EST, to carry out the experiments using a factorial design of  $2^3$  in duplicate. The independent variables of the factorial design were temperature (at 55°C and 75°C), solvent (water and ethanol) and pH (4 and 6) generating an extraction concentration response that was obtained with the aid of a color standard, blue of indigotin, which was used to determine the concentrations of the extraction samples using a double-beam ultraviolet-visible spectrophotometer, after scanning to determine the wavelength with the highest peak. The effects of the variables on the response were evaluated in the *Statistica version 13.5 program*, generating the Pareto and surface graphs, which in the end revealed that the tests with higher temperature and using water as a solvent obtained better extraction of the blue dye and, consequently, shade closer to the standard indigotin blue, also revealed that in the scenario of this work the pH did not influence the extraction. None of the extractions involving pure ethanol was successful in this work, this fact is attributed to the methodology used and the need for the solvent to have water in its composition, at least 5% of water mixed with ethanol. A mathematical model was obtained at the end of the experiments which expresses the relationship between the variables in the final dye concentration at this study.

Keywords: Genipap, Extraction, Solvent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Folhas do Jenipapeiro.....	10
Figura 2 - Jenipapo ainda não maduro.....	11
Figura 3 - Corante extraído do fruto aplicado na culinária.....	13
Figura 4 - Espectro visível de cores visíveis ao olho humano.....	14
Figura 5 - Círculo cromático com as cores tradicionais.....	15
Figura 6 - Principal característica dos indigóides.....	20
Figura 7 - Estrutura química da genipina.....	21
Figura 8 - Esquema geral da metodologia de obtenção do corante azul do jenipapo.....	25
Figura 9 - Jenipapeiro utilizado neste trabalho.....	30
Figura 10 - Folhagem e frutas do jenipapeiro deste estudo.....	31
Figura 11 - Sacola com frutos coletados.....	31
Figura 12 - Jenipapos escolhidos para o experimento.....	32
Figura 13 - Bagaços de jenipapo.....	33
Figura 14 - Polpa e sementes antes (esquerda) e depois (direita) da estufa.....	35
Figura 15 - Restante da amostra guardada em saco hermético.....	35
Figura 16 - Ensaio na etapa de ajuste do pH.....	36
Figura 17 - Amostra em processo de extração.....	38
Figura 18 - Gráfico dos 16 ensaios envolvendo a variação de temperatura.....	39
Figura 19 - Exemplo de filtração a vácuo utilizada.....	40
Figura 20 - Ensaio que falhou a esquerda, e um com êxito a direita.....	41
Figura 21 - Varredura do padrão a esquerda e de uma das amostras a direita.....	42
Figura 22 - Varredura do padrão a esquerda e de uma das amostras a direita.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor nutricional equivalente a 100 g de polpa de jenipapo.....	12
Tabela 2 - Nome, número INS, cor e IDA de corantes.....	17
Tabela 3 - Corantes naturais mais utilizados e respectivas características.....	18
Tabela 4 - Planejamento experimental.....	27
Tabela 5 - Caracterização física dos frutos.....	32
Tabela 6 - Comparação das características físicas médias deste trabalho com outros autores.....	33
Tabela 7 - Ajuste de pH dos ensaios.....	37
Tabela 8 - Controle de temperaturas dos ensaios.....	38
Tabela 9 - Valores de absorvâncias obtidos para o padrão.....	43
Tabela 10 - Valores de absorvâncias e concentração dos ensaios com água.....	44
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para extração.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

EST	Escola Superior de Tecnologia
HCl	Ácido clorídrico
T	Temperatura em °C
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
VD%	Valor diário recomendado em %
INS	Sistema de Numeração Internacional
IDA	Ingestão Diária Aceitável
CAS	Chemical Abstracts Service
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
W	Watts
UV-VIS	Ultravioleta-visível
P.A.	Para Análise
RPM	Rotações Por Minuto

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>08</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>08</b>
2.1 JENIPAPEIRO E O FRUTO JENIPAPO ( <i>Genipa americana L.</i> ) .....	08
2.1.1 Informações Fitológicas.....	08
2.1.2 Informações Regionais e Nutricionais.....	12
2.1.3 Utilização do Jenipapo.....	12
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO.....	13
2.3 COR.....	14
2.3.1 Conceituação de Cor.....	14
2.3.2 Classificações da Cor.....	15
2.4 CORANTE.....	16
2.4.1 Primeiras Descoberta de Uso de Corantes.....	16
2.4.2 Corantes Sintéticos.....	16
2.4.3 Corantes Naturais.....	17
2.4.4 Corantes na Tonalidade Azul.....	19
2.4.5 O Azul de Indigotina.....	19
2.4.6 A Genipina do Jenipapo Verde.....	20
2.5 INDÚSTRIAS, CORANTES E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL.....	21
2.5.1 Indústria de Bens Duráveis.....	21
2.5.2 Indústria de Alimentos.....	22
2.5.3 Legislação Aplicável.....	22
2.6 EXTRAÇÃO.....	23
2.6.1 Extração Enzimática.....	23
2.6.2 Extração com Ultrassom.....	23
2.6.3 Extração com Solventes.....	24
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
3.1 ORIGEM, COLETA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO.....	25

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO.....	26
3.3 COMINUIÇÃO.....	26
3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL: ESCOLHA DAS MELHORES VARIÁVEIS....	26
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
<b>3.5.1 Oxidação Induzida.....</b>	<b>27</b>
<b>3.5.2 Preparação dos Ensaio do Planejamento.....</b>	<b>28</b>
3.6 FILTRAÇÃO.....	28
3.7 ARMAZENAMENTO FINAL.....	29
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE.....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
4.1 JENIPEIRO E JENIPELOS.....	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO FRUTO.....	33
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.4 ANÁLISE DE TONALIDADE DOS RESULTADOS PÓS EXTRAÇÃO.....	40
4.5 CURVA ANALÍTICA VIA ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS.....	42
<b>4.5.1 Varredura no Espectrofotômetro.....</b>	<b>42</b>
<b>4.5.2 Curva Padrão.....</b>	<b>42</b>
<b>4.5.3 Determinação das Concentrações das Amostras.....</b>	<b>43</b>
<b>4.5.4 Análise de Dados.....</b>	<b>44</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>47</b>
<b>6 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>48</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A árvore frutífera jenipapeiro (*Genipa americana L.*) faz parte da divisão das plantas angiospermas (*Magnoliophyta*), bem como da classe Magnoliopsida, pertencente a ordem Gentianales e família Rubiaceae. (SILVA et al., 2001)

Esta importante árvore tem alto valor agregado devido a sua utilização na medicina, reflorestamento e alimentação. O jenipapo é uma baga globosa com características que variam muito de fruta para fruta, como: tamanho, composição, textura e química. O fruto quando verde possui um grupo químico chamado Genipina, principal responsável pela coloração azul no fruto enquanto o mesmo ainda está verde. Quando o fruto amadurece, ocorrem mudanças físico-químicas e a coloração passa a ser amarelada. Este pigmento é utilizado para vários propósitos, desde pintura corporal, uma vez que a tinta adere na pele por até quatro semanas, tatuagens, pintura de utensílios e na indústria de alimentos em geral. (XAVIER, 1976)

A cor azul proveniente de produtos naturais é bem escassa. Basicamente, o grupo das antocianinas são os responsáveis por uma boa variedade de cores, incluindo o azul. A ficocianina também é usada como pigmento azul produzido por cianobactérias, porém são instáveis. A descoberta do azul do jenipapo verde não é atual, foi primeiramente usado pelos nativos indígenas e então disseminado nas literaturas por volta da década de 70. (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009)

A indústria alimentícia, como qualquer outro setor industrial, vem sofrendo constantes mudanças para se adequar às exigências mundiais, almejando um compromisso com a alimentação saudável do consumidor final dos seus produtos. O avanço tecnológico e os estudos comprovam que todo tipo de aditivo e componente químico como, por exemplo, aromatizantes e acidulantes causam males e, com o tempo, tornam-se inimigos da longevidade do ser humano, sem citar os efeitos alergênicos. (MASCARENHAS, 1998)

A substituição de corantes artificiais pelos naturais já é uma realidade, mas ainda faltam estudos sobre essas fontes e é necessário contornar os pontos negativos dessa troca, como um custo mais elevado e a falta de conformidade dos produtos, impedindo a reprodutibilidade industrial que é essencial em qualquer produto. Ambos pontos negativos possuem potencial de mudança, sendo preciso convencer e levar conhecimento ao público para que se tornem mais exigentes e saibam os benefícios incomparáveis que os produtos naturais podem proporcionar e abandonar, na medida do possível, tudo que é artificial e tenha um substituto natural.

Portanto, o problema científico desta monografia refere-se à escassez de informações na literatura a respeito da quantificação do corante, bem como a resistência da utilização em larga

em escala; ainda existe também a preocupação pela substituição dos corantes artificiais pelos naturais principalmente de cor azul, que é raro naturalmente.

Logo, como hipóteses de solução ao problema proposto têm-se que:

- (i) Estudar o melhor processo de extração;
- (ii) Provar eficácia de extração e promover a substituição do corante sintético pelo natural.

Assim, o objetivo geral deste trabalho consiste no estudo da extração do corante do azul natural do jenipapo via solvente. Os objetivos específicos são:

- Estudar os efeitos das variáveis pH, temperatura e solvente na concentração da extração do azul do jenipapo;
- Estudar a estabilidade do corante extraído.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 JENIPAPEIRO E O FRUTO JENIPAPO (*Genipa americana* L.)

#### 2.1.1 Informações Fitológicas

A árvore frutífera jenipapo-branco mais conhecida nacionalmente como jenipapeiro (*Genipa americana* L.) faz parte da divisão das plantas floríferas ou angiospermas (*Magnoliophyta*), bem como da classe cujo embrião contém dois ou mais cotilédones (*Magnoliopsida*), também pertence a ordem Gentianales, a família Rubiaceae e ao gênero *Genipa*. (SILVA et al., 2001)

O jenipapeiro é conhecido como uma árvore de médio porte já que alcança uma altura média de 15 metros, o diâmetro do tronco chega até 1 metro e meio e o diâmetro bruto de sua copa, incluindo toda a folhagem, chega até 6 metros. Algumas características peculiares: suas copas são piramidais e irregulares quando jovens e se transformam em arredondadas quando adultas; possui tronco reto e ritidoma altamente áspera, espessa e de aspecto castanho claro, porém quando jovem é cinzento para esverdeado com placas brancas; as folhas caem o ano todo, mas não por completo; suas folhas (Figura 1) são simples, opostas, coriáceas, oblongo-ovadas e glabras; suas flores são hermafroditas acentuadas e levemente grandes com corolas amareladas ou brancas e perfumadas; as sementes são achatadas, duras e pequenas no meio da polpa. (CAVALCANTE, 1991; XAVIER, 1976)

Figura 1 - Folhas do Jenipapeiro.



Fonte: CARVALHO (2003).

O crescimento é rápido e o sistema reprodutivo é por apomixia e alogamia, o vetor de polinização é majoritariamente por abelhas. A dispersão do jenipapo e de suas sementes é geralmente dada por mamíferos e roedores, mas também pode ser autocórica ou hidrocórica devido a sua localidade nas margens de rios. As folhas podem ser atacadas por *Pseudococcus sp* causando enrolamento da mesma e deixando-a com coloração escura. (CARVALHO, 2003; CRESTANA, 1993)

A planta é considerada uma espécie com alto valor agregado, tanto pelo seu poder de revegetação e propriedades medicinais, quanto pela produção alimentícia dos animais e seres humanos. Sua casca é geralmente usada para curtimento da indústria têxtil e como medicamento caseiro para problemas de ordem gastrointestinal, pulmonares e oftalmológicos. Uma das doenças combatidas é a malária devido ao sulfato de quinina. Sua madeira é largamente usada como matéria prima para a produção de instrumentos como vasilhas e bacias que são esculpidas. Outras áreas de interesses são: construção, resina e arborização urbana. (AGUIAR, 1993; SOUZA, 2007)

A fruta (Figura 2) é uma baga globosa, bastante variável em tamanho, coloração da casca e da polpa, textura e características químicas. Seu peso varia entre 200 e 450 g, tem uma casca relativamente fina e seu interior é pardo-amarelado para amarronzado, esponjoso com sabor ácido-adocicado, com aroma bem característico. Seu interior tem em média 350 sementes protegidas por um filme, mas também existem algumas variedades de jenipapo que não possuem sementes. (CAVALCANTE, 1991)

Figura 2 - Jenipapo ainda não maduro.



Fonte: CARVALHO (2003).

### 2.1.2 Informações Regionais e Nutricionais

O jenipapeiro é originário das regiões tropicais das Américas, especialmente a Amazônia e, também, chegando em áreas de savanas. A fruta existe também nos continentes asiáticos e africanos. No Brasil, ocorre de forma natural desde São Paulo até o Amazonas, principalmente na região litorânea. O jenipapeiro cresce muito bem em ambientes com temperaturas elevadas e amenas, porém há avisos quanto ao plantio em lugares propensos a geadas e friagens. Os solos preferidos são de pH um pouco abaixo do neutro (pH próximo de 5,5) e com alto índice de chuvas (XAVIER, 1976).

A frutificação é dada entre os meses de julho a agosto, mas pode produzir quase durante o ano todo. Os frutos podem ser consumidos *in-natura* apesar do sabor forte. A fruta atende a várias necessidades nutricionais (Tabela 1) para o ser humano, sendo uma das principais fontes de vitaminas conforme o valor diário (VD%) recomendado, que é suprido por unidade da fruta. (CAVALCANTE, 1991)

Tabela 1 - Valor nutricional equivalente a 100 g de polpa de jenipapo.

<b>Informação</b>	<b>Valores</b>	<b>VD (%)</b>
Valor calórico	84 kcal	4
Proteína	3,2 g	4
Carboidratos	20,0 g	7
Gorduras	0,4 g	1
Fibra	5,5 g	22
Cálcio	140,0 mg	14
Fósforo	51,0 mg	7
Vitamina C	20,0 mg	44
Vitamina A	30,0 g	5
Vitamina B1	24,0 mg	20

Fonte: SOUZA (2007).

### 2.1.3 Utilização do Jenipapo

Inúmeras são as finalidades da fruta, largamente empregada na produção de licores, vinhos e compotas. Combate várias doenças relacionadas ao sangue, ao pulmão, ao fígado e baço. É principalmente uma fruta muito utilizada pelos índios nativos há centenas de anos atrás

e até hoje como forma de pintura corporal utilizando o corante azul (fruto verde) ou preto (fruto maduro) (LORENZI, 1992). As técnicas para extração e produção de corantes originárias de recursos naturais foram primeiramente descobertas pelos nossos ancestrais indígenas. As tonalidades preferidas das tribos indígenas são o vermelho obtido do urucum, o azul escuro do jenipapo e o branco obtido da tabatinga. (PROENÇA, 2003)

Quando o fruto ainda está verde e entra em contato com o ar atmosférico ocorre a oxidação gradativa da polpa se tornando azul forte ou escuro, que é bastante utilizada por tribos indígenas desde os primórdios para pintura corporal e de utensílios; seu nome é oriundo dos termos indígenas que significa “fruto para pintar”. Uma aplicação caseira seria em alimentos (Figura 3), fazendo-os adquirir coloração característica. (GOMES, 2006)

Figura 3 - Corante extraído do fruto aplicado na culinária.



Fonte: CLAIRE (2017).

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO

Foram avaliadas as características físicas e químicas do fruto nos três principais estágios de maturação: verde, de vez e maduro. Além disso, foi observado que o fruto verde tem maior teor de proteínas e menor teor de amido. A refrigeração se mostrou eficaz para o armazenamento do fruto principalmente pela rigidez da polpa. (FIGUEIREDO et al, 1986)

Essa caracterização do fruto apresenta influência no rendimento industrial. Um maior teor de acidez do fruto aumenta a diluição do produto propiciando pontos positivos para a indústria de sucos. As características físicas influenciam na aceitabilidade do fruto pelo consumidor final e no rendimento industrial. (SOUZA, 2007)

As variações de composições químicas do jenipapo sofrem divergências devido não somente a variedade botânica, mas também ao grau de maturação, condições de armazenamento e transporte. O aproveitamento do fruto é completo independente da finalidade pois, até os restos das cascas pode ser utilizado como adubo. (SOUZA, 2007)

## 2.3 COR

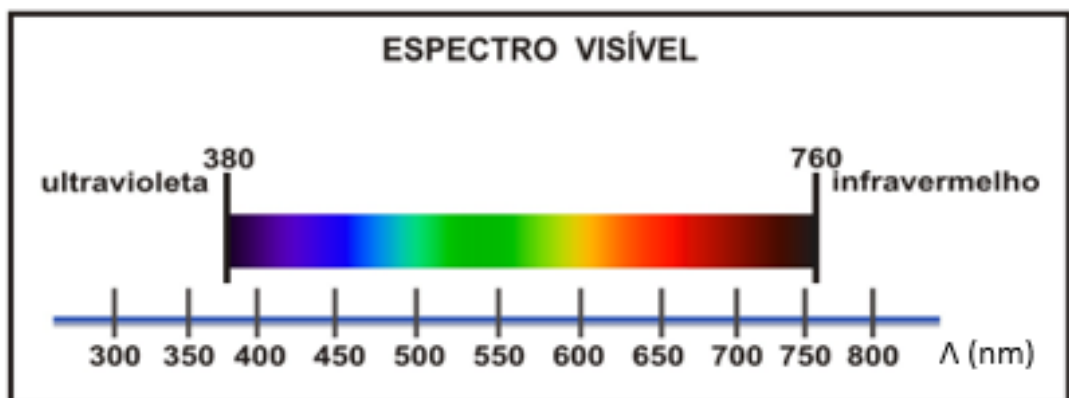
### 2.3.1 Conceituação de Cor

As definições para cor são inúmeras, é preciso então definir a área de aplicação. A cor para a física e aplicada à biologia do ser humano, é a sensação produzida quando a luz com diferentes comprimentos de onda chega na retina do olho humano. (BABITHA et al, 2006)

Isaac Newton foi o pioneiro na descoberta de que a luz branca é composta por várias cores e isso é comprovado quando se incide através de uma fenda por um prisma e então ela se decompõe nas cores do arco-íris: violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho. Mais tarde Thomas Young determinou que todas as cores são formadas por três cores básicas que hoje são conhecidas: vermelho, azul-violeta e verde. Uma luz que tem cor apresenta 3 principais características: (MASCARENHAS, 1998)

- a) Comprimento de onda (matiz): é a distância entre valores consecutivos repetidos num padrão de uma onda, usualmente usa-se a letra grega lambda ( $\lambda$ ). Cada cor é refratada sob determinado ângulo. Cada cor também possui uma faixa de comprimento de onda, a Figura 4 ilustra melhor essa afirmação. (MASCARENHAS, 1998)

Figura 4 - Espectro visível de cores visíveis ao olho humano.



Fonte: Adaptado de FARINA et al(2006).

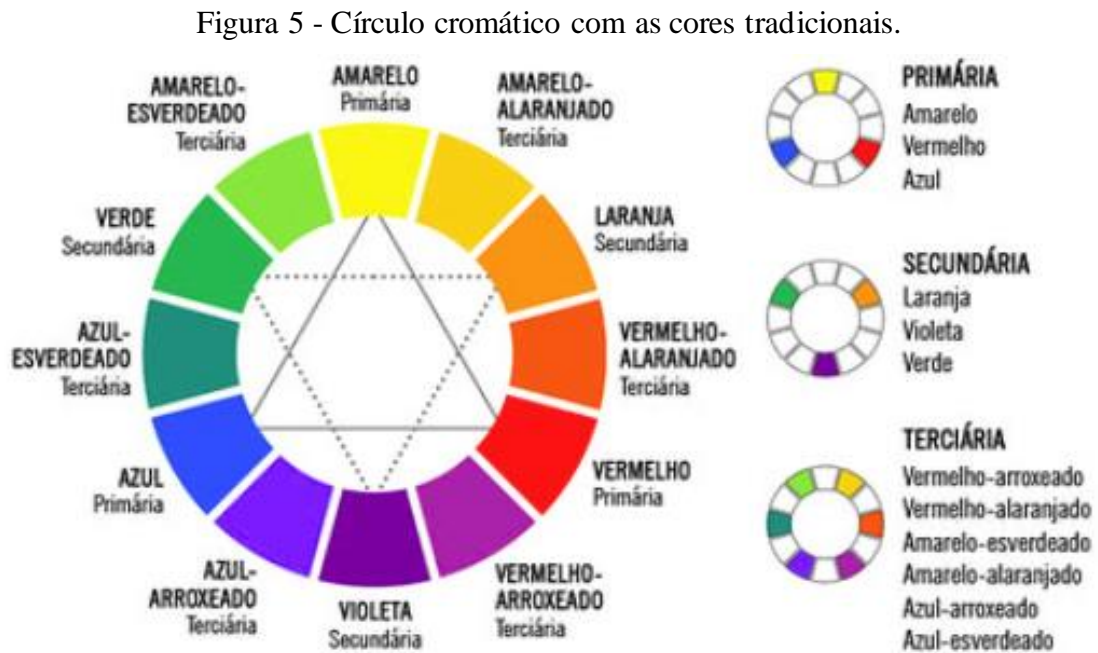
- b) Grau de saturação: representa o grau de pureza da cor, quanto mais pura então mais saturada a cor é; geralmente a alta saturação está ligado a cores vívidas e intensas e por outro lado a baixa saturação ligado a esmaecido. (FARINA et al, 2006)
- c) Luminosidade: grau de intensidade luminosa. (FARINA et al, 2006)

### 2.3.2 Classificações da Cor

Atualmente existem vários sistemas de classificação da cor o principal deles envolvem a fragmentação das cores pelo sistema tradicional. As cores podem ser classificadas das seguintes formas:

- a) Cores primárias: são as três cores básicas do sistema, são puras e não podem ser formadas com nenhuma mistura de cor. São elas: vermelho, azul e amarelo.
- b) Cores secundárias: são cores formadas mediante mistura de duas cores primárias. São elas: verde, laranja, roxo (ou violeta).
- c) Cores terciárias: são cores formadas mediante combinações de duas das cores secundárias. São elas: vermelho-arroxeadado, vermelho-alaranjado, amarelo-esverdeado, amarelo-alaranjado, azul-arroxeadado, azul-esverdeado.

A Figura 5 abaixo representa todas essas informações.



Fonte: CHAVES (2007).

## 2.4 CORANTES

### 2.4.1 Primeiras Descobertas de Uso de Corantes

Em 1856 foi sintetizado o primeiro corante, a malva. Antes dela todos os corantes alimentícios tinham origem de extratos de origem animal, vegetal, ou ainda, a partir de transformações por agentes naturais como o sol ou chuva. Desde lá se teve muito progresso e criação de leis e normas regulamentadoras para a obtenção destes corantes. (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009)

As literaturas mais antigas datam do século 60 as primeiras aparições a respeito do pigmento natural, porém sabe-se que os indígenas já a utilizam há alguns séculos. No meio indígena difere muito de local para local, entretanto a maioria utiliza instrumentos rústicos como utensílio com fundo, como garrafas e carvão como adsorvente. Acrescentam um pouco de água e maceram o fruto nesse utensílio; após, utilizando um pano como filtro, espremem o corante e deixando sob o calor da luz do sol dentro de alguma vasilha (XAVIER, 1976).

Corantes aplicados a alimentação são considerados aditivos alimentares, que tem a função de intensificar ou restaurar a cor de um alimento, por meio da modificação dos seus traços físicos, químicos, biológicos ou do paladar. Desde sua produção até a manipulação pelo consumidor final e sem a necessidade de conferir qualquer tipo de nutrição. (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009; NAZARÉ, 1998)

Os corantes são classificados em sua maioria em: orgânico natural, orgânicos sintéticos, artificial, orgânico sintético idêntico ao natural, inorgânico e caramelo. Genericamente, podem ser divididos em dois grupos grandes: sintéticos e naturais. (NAZARÉ, 1998)

Esses aditivos alimentares dependem muito de fatores externos para sua coloração como: pH, método de extração, solvente, concentração, temperatura, local, época do ano, etc.; principalmente os naturais que são, obviamente, extraídos diretamente da natureza. (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009)

### 2.4.2 Corantes Sintéticos

É definido como aditivo artificial ou sintético todo o corante de substância química definida que pode ser obtido por processo de síntese. Os corantes permitidos dependem da legislação de cada país e são fiscalizados pelos órgãos competentes. No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) é quem regulamenta o permitido; todos os corantes

usados são catalogados e o fabricante deve indicar no rótulo o nível máximo permitido de ingestão diária do produto. (MASCARENHAS, 1998)

Ao contrário dos naturais, os artificiais além da síntese também podem ser obtidos através de derivados do petróleo ou ainda do alcatrão de carvão. As pesquisas indicam que esses corantes são sintetizados a partir de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente os policíclicos são apontados como possíveis agentes cancerígenos por diversas instituições. A maioria é aromático como o benzeno e tolueno, em que os estudos confirmam seu potencial cancerígeno no corpo humano. (MASCARENHAS, 1998)

A Tabela 2 apresenta informações sobre alguns corantes sintéticos mais usados no Brasil, informando sobre o Sistema de Numeração Internacional (INS) e a Ingestão Diária Aceitável (IDA).

Tabela 2 - Nome, número INS, cor e IDA de corantes.

<b>Nome</b>	<b>Código INS</b>	<b>Cor</b>	<b>IDA (mg/kg de peso corpóreo)</b>
Amaranto	123	Magenta	0,5
Amarelo Crepúsculo	110	Laranja	2,5
Tartrazina	102	Amarelo fraco	7,5
Azul Brilhante	133	Azul turquesa	10,0
Verde Rápido	143	Verde Mar	10,0
Vermelho 40	129	Vermelho alaranjado	7,0
Azul Indigotina	132	Azul Royal	5,0

Fonte: PRADO (2003).

### 2.4.3 Corantes Naturais

Os corantes naturais são providos pela natureza, sejam eles de origem animal, microbiana, de plantas ou frutos. Para aplicação de uma substância é necessário que se compreenda sua estrutura química e suas características físico-químicas para que se possa fazer um bom dimensionamento e um projeto que seja viável para a implantação de um sistema de extração eficaz e que não polua a natureza. Os corantes naturais são substâncias mutáveis morfológicamente: dependendo do ambiente e do modo de extração utilizado, os mesmos podem sofrer mudanças por: oxidação, formação de complexo, isomerização, instabilidade a luz, faixa de pH, temperatura, etc. Muitas vezes essas mudanças causam alterações na

tonalidade da cor produzida, fazendo com que se perca a tonalidade original do corante e prejudicando o princípio da reprodutibilidade do processo. (MENDONÇA, 2011)

Os corantes naturais possuem algumas desvantagens como um custo maior e baixa estabilidade. No entanto, os benefícios para uma vida saudável são inigualáveis como a presença dos antioxidantes que resultam no retardo do envelhecimento precoce e doenças degenerativas, levando a uma vida duradoura. As indústrias, como qualquer outro setor de uma sociedade, vêm se adaptando ao novo estilo de vida e estão mudando velhos hábitos e processos, visando a promoção de uma melhor qualidade de vida ao consumidor, fator muito salientado nos tempos atuais. (GOMES, 2012)

Os corantes naturais apesar de representarem uma pequena gama de origens, algumas delas foram listadas na Tabela 3 abaixo, de acordo com BECHTOLD E MUSSAK (2019).

Tabela 3 - Corantes naturais mais utilizados e respectivas características.

Nome	Características
Urucum	Corante solúvel em água à base de norbixina e lipossolúveis à base de bixina, extraídos das sementes de <i>Bixa orellena</i> L.
Clorofila	Pigmento de origem vegetal em abundância, existe em todas as plantas verdes e algas.
Carmim de cochonilha	Proveniente do estômago de fêmeas do inseto <i>Coccus cactis</i> , com cor vermelho-violeta, e incrível estabilidade
Páprica	Extraído da páprica doce de cor vermelho-alaranjado; presença de capsorrubina e capsantina.
Curcumina	Extraídos do caule da <i>Curcuma longa</i> L. de cor amarelo alaranjada
Antocianinas	Pigmentos solúveis em água presente na maioria das frutas vermelhas
Betalaínas	Presente principalmente na batata roxa e pitaya vermelha, fornece cor vermelho-vinho intensa
Azul de genipina	Extraído da Gardênia ( <i>Gardênia jasminoides</i> ) e do fruto verde de jenipapo ( <i>Genipa americana</i> L.) de cor azul marinho

Fonte: adaptado de BECHTOLD E MUSSAK (2019).

#### 2.4.4 Corantes na Tonalidade Azul

Uma das grandes dificuldades da indústria de alimentos foi obter a terceira cor básica do sistema de cores vermelho, amarelo e azul, para obtenção das demais cores secundárias por combinação. Os corantes vermelho e amarelo possuem uma boa diversidade de fontes de

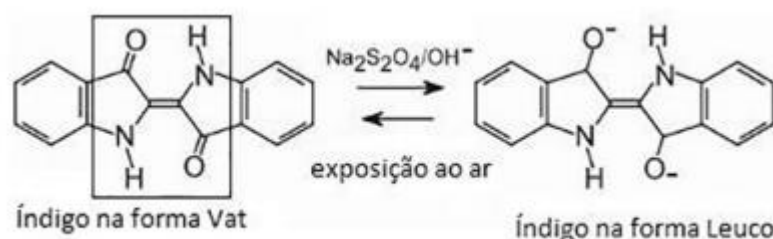
extração, diferente da terceira cor, o azul. Na natureza, praticamente apenas uma substância natural confere essa tonalidade em alimentos que são as antocianinas, porém a mesma demonstra-se instável em condições ambientes. Com essa carência do azul natural, utilizam-se os aditivos sintéticos, inclusive para obter as cores secundárias como o lilás. (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009)

Os azuis da indústria que são mais extraídos são: azul de indigotina, azul patente v, azul brilhante. O azul do jenipapo não foi explorado até então devido a limitações técnicas. Apesar de todas as dificuldades acredita-se que essa fonte ainda não fora explorada também devido à falta de estudo da mesma e o entendimento do comportamento da substância, além das dificuldades relacionadas a todos os corantes naturais que envolvem substancialmente a estabilidade e repetibilidade. (RAMOS-DE-LA-PEÑA et al. 2015)

#### 2.4.5 O Azul de Indigotina

O azul de Indigotina faz parte da categoria de corantes indigóides, que são corantes *vat*, cuja característica principal é ser insolúvel em água e incapaz de colorir fibras, porém a redução por lixívia em meios alcalinos produz o sal de metal alcalino que nesse caso é solúvel em água do corante, tornando-se não mais *vat*, e sim *leuco* que, por sua vez tem afinidade com tecidos. A oxidação retorna ao estado *vat*. Os corantes indigóides geralmente possuem baixa solubilidades, resistência a exposição de calor e luz, baixa resistência contra lavagem e alta fixação. (REYES, 2001) A Figura 6 a seguir mostra a principal característica dos corantes dessa classe indigóide.

Figura 6 - Principal característica dos indigóides.



Fonte: PRADO (2003).

O azul de indigotina é um dos 14 corantes artificiais que são permitidos no Brasil, dos corantes indigóides ele é o único. Seu nome químico é sal di-sódico do ácido 5,5 – indigotino

sulfonato e também é conhecido como *Indigo carmine*. Possui fórmula química  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ , massa molar de 466,34 e número da *Chemical Abstracts Service* (CAS) de 860-22-0. O valor para IDA é de 5 mg/Kg da pessoa, ou seja, uma pessoa de 80 Kg pode ingerir 450 mg diárias de azul de indigotina. O corante vermelho 40, azul brilhante, azul de indigotina e amarelo crepúsculo são os mais presentes em chicletes e balas e que 88% de crianças de uma escola da rede particular entre 6 e 9 anos consumiam mais de 35 balas por semana, o que representa uma preocupação na saúde da população em geral, principalmente as das crianças que são as maiores consumidoras de corantes, podendo estabelecer desde cedo alergias e doenças respiratórias em detrimento do uso indiscriminado desses corantes artificiais. (OLIVEIRA, 2010)

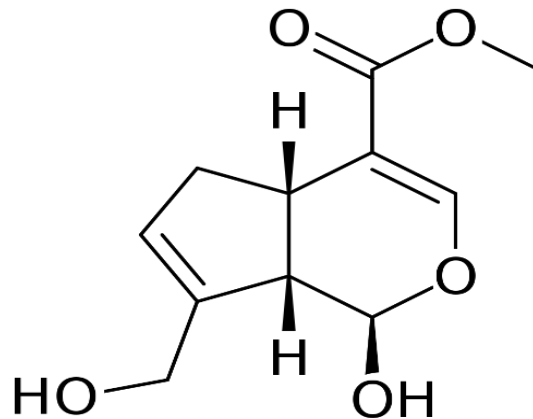
Atividades mutagênica também foi observada na utilização desse corante. Outros distúrbios secundários como consequência do uso desse corante também foi investigado e constatou-se que a causa de hiperatividade das crianças e dependência do açúcar estavam ligados ao consumo de gomas com corantes. (OZAKI et al, 1998)

A utilização do azul de indigotina foi a mais de 4 mil anos de Cristo para os tingimentos de tecidos de várias composições, que para as pessoas da época sugeria mais uma utilidade além do aquecimento do corpo humano; a tinta conferia a diferenciação por status social, riqueza e relacionamentos. (GOMES, 2009)

#### **2.4.6 A Genipina do Jenipapo Verde**

A genipina é um composto orgânico pertencente a classe do iridoides, um metabólito secundário abundante. Ela está presente no fruto em maior concentração no seu período não maduro, e à medida que ocorre esse amadurecimento, ocorrem transformações, não conferindo mais a cor azulada, mas sim um amarelo. Ele também tem alta capacidade de aderir a mucosa da pele e permanecer por semanas, estudos comprovam que essa substância apresenta toxicidade praticamente nula e é considerado o composto por trás do azul do jenipapo verde. A genipina (Figura 7) advém do geniposídeo, molécula que é a união da genipina e uma molécula de glicose, e o processo é propício caso se utilize a enzima  $\beta$ -glicosidase sendo seu uso não obrigatório. A genipina permanece incolor até reagir com aminas primárias de proteínas para então gerar o pigmento azul. (ALVES, 2004)

Figura 7 - Estrutura química da genipina.



Fonte: XU (2008).

A genipina também apresenta outras aplicações além da finalidade de pintura corporal e de alimentos. Como possui capacidade de formar ligações cruzadas com substâncias proteicas e colágeno, as suas finalidades se estendem, mas não se restringem a: agente imobilizante enzimático, aplicação medicinal diversa, identificação de aminoácidos, detecção de digitais humanas na química forense, indústria de cosméticos e têxtil. (ALVES, 2004)

## 2.5 INDÚSTRIAS, CORANTES E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

### 2.5.1 Indústria de Bens Duráveis

O tingimento de produtos têxteis com corantes naturais é uma tendência mundial crescente, fazendo com que haja uma demanda emergente de técnicas para extração eficiente de substâncias aditivas naturais, que poderão proporcionar o uso em larga escala desses corantes. (SIVAKUMAR et al, 2009)

É certo que essa substituição gradativa pelos corantes naturais não vai fazer com que o tecido industrializado se torne um processo artesanal, mas aliar natureza e produção não é uma alternativa, é uma necessidade, principalmente pelos efluentes tóxicos resultantes dos processos envolvendo os corantes sintéticos (ABREU et al, 2008)

### 2.5.2 Indústrias de Alimentos

A política de segurança dos alimentos se complementa a cada dia, ficando cada vez mais rigorosa, sempre tentando informar o consumidor de todas as informações dos alimentos que

são comercializados pelas indústrias de alimentos. Os corantes são causadores persistentes de alergia nas pessoas. (PENALBER et al, 1996)

Os corantes naturais então são uma proposta promissora no ramo alimentício porque além de adicionarem cor aos alimentos, são no geral importantes fontes de antioxidantes e de substâncias que combatem os micro-organismos causadores de vários males. Os corantes que são mais explorados são o urucum, páprica, clorofila e antocianinas; este último pode ser substituído pelo azul do jenipapo à medida que os estudos avancem. (MASCARENHAS, 1998; PENALBER et al, 1996)

O Brasil, especialmente os estados beneficiados pela Amazônia são promissores na produção de corantes naturais. Em 2006 o mercado já mostrou que a indústria de corantes naturais estava crescendo o dobro em relação a de corantes artificiais. No Brasil em 2014 esse mercado representava US\$ 36,4 bilhões por ano, e os setores de cosméticos e fármacos seguem as mesmas tendências. (ABIAD, 2014; DUFOSSE, 2006)

### **2.5.3 Legislação Aplicável**

No Brasil o órgão responsável pela regulamentação do consumo de aditivos alimentares como os corantes é a ANVISA. O ministério da Saúde foi a pioneira com normas de regulamentação envolvendo corantes. O decreto nº 50.040 de 24 de janeiro de 1961 regularizou o uso de aditivos químicos na indústria alimentícia. Esta determina que alimentos podem ser usados com cada corante e seu limite máximo permitido. A seção 9 descreve que corantes podem ser introduzidos na fabricação de alimentos e bebidas são corantes naturais, caramelos e corantes artificiais. (BRASIL, 2009, 1º)

A resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde informa que os corantes para bebidas e alimentos possui a seguinte classificação:

- a) Corante Orgânico Natural: obtido a partir de vegetal, ou casualmente de origem animal, cujo o mesmo tenha sido isolado com uso de processo tecnológico adequado.
- b) Corante Orgânico Sintético: obtido a partir de síntese do tipo orgânica através do uso de processo tecnológico adequado. Este pode ser artificial ou sintético idêntico ao natural. O artificial não é encontrado em produtos naturais e o sintético idêntico ao natural diz respeito aos que tem estrutura química semelhante à do princípio ativo isolado do corante orgânico do tipo natural.

- c) Corante Inorgânico: obtido a partir de substâncias minerais e que tenha sofrido processos de purificação adequados para sua finalidade.
- d) Caramelo: corante natural obtido através do aumento de temperatura de açúcares acima de seu ponto de fusão.
- e) Caramelo derivado do processo usando amônia: obtido através da síntese por um processo usando amônia e, portanto, também é um corante sintético idêntico ao natural. (BRASIL, 1977, 2º)

## 2.6 EXTRAÇÃO

### 2.6.1 Extração Enzimática

A extração da genipina a partir da hidrólise enzimática é conduzida pela  $\beta$ -glicosidases. Esta enzima apresenta elevado custo, encarecendo o processo tornando-o inviável então é usualmente substituída pelas celulases dos fungos comerciais que possuem esta mesma enzima. Sabido que o geniposídeo é nada mais que uma molécula de genipina ligada com uma molécula de glicose então entra a ação enzimática fazendo essa quebra e separando a genipina da glicose. A extração enzimática é instável quando se utilizando técnica pesadas como o trabalho em altas pressões tornando-as inativas. (CHO et al. 2016; RAMOS-DE-LA-PEÑA et al. 2015)

### 2.6.2 Extração com Ultrassom

Esta extração consiste no uso do ultrassom para transformar energia elétrica em mecânica através de ondas ajudando no rompimento de células e formação de cavitações no material devido a variação na pressão no líquido. Como resultado se tem um maior rendimento e menor tempo de extração. A extração se compara a que é feita pelo soxhlet. Um dos pontos positivos desta técnica é o baixo custo e alta reprodutibilidade. (RAMOS-DE-LA-PEÑA et al, 2015)

### 2.6.3 Extração com Solventes

Os solventes, além de participarem como agente extrator, são os veículos de uma tinta, e proporcionam uma série de característica ao corante como a redução da viscosidade para facilitar aplicação. Os solventes mais utilizados para essa finalidade estão a água, o álcool e acetonas, nessa ordem decrescente. A coloração azul é comprovadamente solúvel em água, metanol, éter dietílico, etanol, mas insolúvel em solventes orgânicos, em sua maioria apolares.

O uso de baixas concentrações de NaOH como solvente para extração do pigmento é bastante satisfatório. Foi comprovado que o pigmento é notoriamente formado pela reação natural dos grupos funcionais amins. A areação do local de extração é essencial para que o processo produza a tonalidade azul escura. Caso o fruto esteja maduro, a cor obtida passara de azul para amarelo. (NAZARÉ, 1998; TOUYAMA et al, 1996)

Entre os métodos combinados, a extração do corante com solventes mais empregada é a líquido-líquido em sistema aquoso com duas fases devido a polaridade da genipina e geniposídeo, este último é mais polar por causa da presença da molécula de glicose então se o solvente empregado for mais apolar então a genipina estará em maior quantidade neste. Alguns projetos incluem a utilização do clorofórmio que é um solvente orgânico, porém alertam quanto a dificuldade de purificação posterior. Então outros possíveis solventes incluem: éter de petróleo, *n*-butanol e acetato de etila; o que obteve melhor resultado foi o acetato de etila por promover a quebra do geniposídeo na fase aquosa que é essencial para contínua hidrólise e produção do corante. (RAMOS-DE-LA-PEÑA et al. 2015; ZHOU et al. 2005)

A extração do pigmento azul foi extraída por hidróxido de sódio 0,1%, água e etanol separadamente como solventes se obtêm a extração da coloração azul intensa, acelerada pelo calor e locais aerados, bem como longe de intensidades luminosas. Pouca concentração de pigmento azul foi obtida em pH 4,0 e 9,0 e nenhum em pH menor que 3,0 e maior que 12,0. Considera-se então o pH 6,0 como pH ótimo para extração com água e 4,0 para extração com etanol. (LEE et al, 1998; PENALBER et al, 1996)

O estudo dirigido por Renhe (2008), usando como comparação o azul de indigotina 0,05% experimentou que para obter uma cor semelhante se deve utilizar pH 4,0 e temperatura de 75 °C para extração etanólica e 55 °C para água destilada.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adaptada para extração do corante foi baseada no seguinte esquema demonstrado (Figura 8) que envolve conhecimentos indígenas e encontrados na literatura. (PENALBER et al, 1996; SOUZA, 2007)

Figura 8 - Esquema geral da metodologia de obtenção do corante azul do jenipapo.



Fonte: Adaptado de Penalber et al(1996).

#### 3.1 ORIGEM, COLHEITA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO

Os Jenipapos foram coletados diretamente do Jenipapeiro com auxílio das mãos, no estado de maturação verde de um sítio localizado em um ramal nos limites do nordeste de Manaus em frente a Reserva Florestal Adolpho Ducke, próximo a Estrada Alamanda-amarela com as seguintes coordenadas geográficas: 3°00'31.0"S 59°53'49.3"W. Coletada durante o período de maio de 2021, parte do ano não muito quente e nem tão frio (mínimas de 23°C e máximas de 32°C), além de ter um índice pluviométrico em torno de 100 milímetros, considerado mediano. Segundo Correia e colaboradores (2007), o clima Amazônico é caracterizado por umidade relativa do ar alta (85%), altas temperaturas (acima de 30°C) e chuva torrencial.

Os frutos foram envoltos em saco de amostra de 500 mL de volume e fechado (visto que o fruto tem até 300 gramas), colocados dentro de uma bolsa térmica de plástico resistente que no interior irá conter pedras de gelo mantendo uma temperatura em torno de 10°C para melhor conservar o produto, impedir contaminações e manter o máximo possível das suas características físico-químicas. A Figura 9 abaixo representa a árvore frutífera Jenipapeiro em questão.

Figura 9 - Jenipapeiro utilizado neste trabalho.



Fonte: Própria (2021).

Os frutos foram então transportados de carro em direção ao laboratório de Engenharia Química na sala C-38, localizado na Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) para armazenamento em geladeiras na temperatura média de 5°C, durante 72 horas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO

Foram verificadas as características inerentes a parte física do fruto utilizando o tato e visão como: formato oval ou redondo; textura enrugada ou lisa; diâmetro longitudinal e transversal; e peso da polpa. Foram utilizados uma trena de fibra de vidro da marca Vonder para medição do comprimento e balança modelo AUX320 da marca Shimadzu para aferição do peso. (SOUZA, 2007)

Os frutos escolhidos apresentaram formato oval e textura da casca lisa e estavam em estado de maturação verde, fato comprovado pela rigidez no fruto por análise sensorial e pela coloração esverdeada, visto que o fruto maduro fica com textura enrugada, mole e amarelada conforme é citado por TASSARA (2005). A Figura 10 mostra todos os frutos escolhidos.

Figura 10 - Jenipapos escolhidos para o experimento.



Fonte: Própria (2021).

### 3.3 COMINUIÇÃO

A cominuição seguiu a metodologia adaptada de Penalber et al (1996), que consistiu na remoção dos frutos da geladeira, os quais foram deixadas em temperatura ambiente de 25°C por 10 minutos e posteriormente pesadas. Logo em seguida, tanto a polpa quanto as sementes foram removidas, utilizando colher e faca de inox. A polpa foi cortada em pedaços de até 2 centímetros, colocadas em um almofariz e, com o auxílio do pistilo, foi macerada até que estivesse levemente esmagada. Por último, foi realizado uma nova pesagem, das partes restantes de cada fruto, para verificar a quantidade de resíduo formado.

### 3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL: ESCOLHA DAS MELHORES VARIÁVEIS

Foi feito um planejamento experimental envolvendo 3 variáveis com 8 ensaios feitos em duplicatas para determinar os melhores parâmetros de extração e assim obter os pontos ótimos de extração dentro do perímetro estipulado; os parâmetros escolhidos são aqueles que mais afetam a extração por solventes, em especial a extração da genipina, que são o tipo de solvente que foi utilizado para extração e que também foi o veículo do corante; a temperatura que conforme literatura também possui grande influência durante a extração; e por último o pH :

- Solvente: água e etanol 99,9% P.A.;
- Temperatura (T): 55°C e 75°C;
- pH: 4 e 6.

Gerando a seguinte Tabela 4 totalizando 16 experimentos garantindo a aleatoriedade e obtendo ponto ótimo de extração dentro das faixas de temperatura, pH e solvente escolhidos para o presente estudo.

Tabela 4 - Planejamento experimental.

<b>Experimento</b>	<b>Replicata</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Solvente</b>
<b>1</b>	1	4	55	água
<b>2</b>	1	6	75	água
<b>3</b>	1	6	55	água
<b>4</b>	1	4	75	água
<b>5</b>	1	4	55	etanol
<b>6</b>	1	6	75	etanol
<b>7</b>	1	6	55	etanol
<b>8</b>	1	4	75	etanol
<b>9</b>	2	4	55	água
<b>10</b>	2	6	75	água
<b>11</b>	2	6	55	água
<b>12</b>	2	4	75	água
<b>13</b>	2	4	55	etanol
<b>14</b>	2	6	75	etanol
<b>15</b>	2	6	55	etanol
<b>16</b>	2	4	75	etanol

Fonte: Própria (2021).

### 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.5.1 Oxidação Induzida

Cerca de 275,92 gramas já cominuída foi distribuída uniformemente em grandes placas de petri com o intuito de intensificar o processo de oxidação. Foram vedadas com papel filmito, mas com vários furos para permitir oxigenação. A temperatura foi de 55°C por 48 horas dentro da estufa modelo TE-394/2 de marca TECNAL do laboratório da sala C-38 também localizado na EST, que não foi aberto para entrada de luminosidade em nenhum momento, visto que a mesma retarda o processo. Passados 48 horas a amostra foi retirada da estufa e constatou-se que a mesma passou de uma coloração verde para uma coloração preta ou tonalidade próximas, conforme Figura 11.

Figura 11 - Polpa e sementes antes (esquerda) e depois (direita) da estufa.



Fonte: Própria (2021).

Exatos 48 g foram reservados para os ensaios 16 ensaios e o restante foi armazenado em sacolas herméticas que foram envolvidas em papel alumínio e guardadas na geladeira da sala C-38 da EST, conforme Figura 12.

Figura 12 - Restante da amostra guardada em saco hermético.



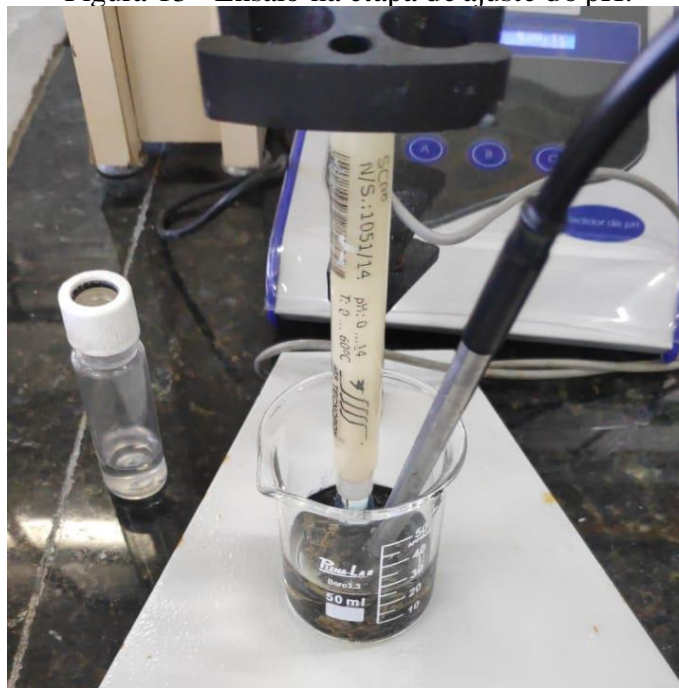
Fonte: Própria (2021).

Neste trabalho foi utilizado em 55°C por 24 horas em estufa, já Andrade et al (2014) utilizou a temperatura de 75°C também por 24 horas, mas em secador de bandejas para oxidar jenipapos da região de Belém do Pará, porém seu objetivo era análise reológica.

### 3.5.2 Preparação dos Ensaio do Planejamento

A próxima etapa do trabalho representou o começo da extração dos 16 ensaios em suas condições de base que foram previamente estipuladas no planejamento experimental e finalizou com os ensaios pronto para próxima etapa onde foi analisado pelo espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo. Para cada um dos 16 experimentos separou-se um béquer de 50 ml e foi adicionado 3 g de amostra das 48 g reservadas para os experimentos. Em seguida se adicionou 24 ml do solvente e o pH foi ajustado em tempo real com soluções de HCl e NaOH. Andrade et al (2014) utilizou 1 g de fruto para 10 ml de solvente, neste trabalho foi utilizado 1g para 8 ml de solvente, ou seja, utilizou-se 20% a menos de solvente. A Figura 13 exemplifica o processo de ajuste de pH.

Figura 13 - Ensaio na etapa de ajuste do pH.



Fonte: Própria (2021).

O ajuste do pH ocorreu mais com a utilização do NaOH 1M, visto que após adição de ambos solventes o pH ficou em torno de 4,0. Conforme cita FIGUEIREDO (1986), o jenipapo apresenta pH nativo com valor médio de 4,0 no seu estado de maturação verde, e volta a afirmar no final que a região em que se encontra o jenipapeiro tem grande influência, assim como outros fatores já citado neste trabalho.

Nos primeiros 10 minutos já era possível verificar que a extração estava ocorrendo, pois a solução ganhava a característica do pigmento, numa cor azul escura conforme cita ANDRADE et al (2020). Cada uma das 16 análises ocorreu durante 60 minutos conforme planejamento.

Foi utilizado um suporte para tubos de ensaio, 16 tubos de ensaios e 16 béqueres da marca Plena-Lab de 50 mL; ambos foram demarcados com pincel preto da marca Pilot com 2 mm de espessura a numeração do 1 ao 16, representando 8 ensaios primários e os 8 ensaios em duplicata.

Foi utilizado um pHmetro digital da marca Novatecnica, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 em conjunto com um termômetro da marca Incoterm modelo 5021 para realizar o controle de temperatura. Além disso, foi utilizado um agitador magnético juntamente com chapa aquecedora magnética da marca Fساتم e modelo 752A de 650 W, previamente aquecida nas temperaturas respectivas dos ensaios.

Em cada béquer foi adicionado 3 g de amostra pós estufa, foi então preenchido com 24 mL do solvente de modo a cobrir toda a amostra. O pH foi ajustado conforme ensaio com soluções prontas de hidróxido de sódio de concentração 1 molar para aumentar, e ácido clorídrico de concentração 0,01 molar para diminuir.

Após o béquer com a amostra e solvente estiver com pH regulado, foi adicionado um agitador magnético de 1,5 Cm de forma a caber no béquer o qual foi coberto com papel alumínio para manter temperatura de aquecimento constante e evitar entrada de luz durante o processo. Em seguida, foi fixado um termômetro para controle de temperatura. Posteriormente, o mecanismo de agitação por magnetismo foi colocado a 500 Rpm (rotações por minuto), pelo tempo de 60 minutos. Esse processo foi repetido conforme condições respectivas de cada um dos 16 ensaios.

A cada 10 minutos a temperatura era aferida com termômetro de mercúrio para verificar se há alteração na mesma. A Figura 14 exemplifica a etapa primordial da extração.

Figura 14 - Amostra em processo de extração.



Fonte: Própria (2021).

Passado o tempo de 60 minutos, o sistema foi desligado e desmontado. A solução já estava com coloração característica da extração, conforme cita RENHE (2008) a mesma passou para coloração azul escuro (ou azul *royal*). A solução foi transposta por completa para novos tubos de ensaios também enumerados de 1 a 16, cobertas com papel alumínio e colocadas em um suporte para tubos de ensaios. Os tubos foram guardados na geladeira da sala C-38 da EST em temperatura média de 5°C por 24 horas, visto que a temperatura baixa retarda o processo de proliferação de micro-organismos e, portanto promove um aumento do ciclo de vida e estabilidade do corante natural que não possuirá adição de nenhum tipo de substância química como conservantes.

### 3.6 FILTRAÇÃO

As filtrações dos ensaios foram feitas com auxílio de um kitassato, bomba à vácuo da marca Marconi e modelo MA 2057 / 695 de 135 W, funil de büchner, papel filtro de espessura média de 0,5 mm e mangueira. Cada uma das soluções foi transferida para um béquer de 50 mL e então filtradas e novamente colocadas em tubos de ensaio. A filtração consistiu na última etapa do procedimento experimental, parte onde o restante do fruto foi retirado, assim como quaisquer particulados e sedimentos que possam interferir nas análises seguintes, sendo possível apenas ler sólidos transparentes e opacos conforme cita Scheffer (2011). A Figura 15 abaixo ilustra um exemplo dessa operação.

Figura 15 - Exemplo de filtração a vácuo utilizada.



Fonte: Própria (2021).

### 3.7 ARMAZENAMENTO FINAL

Após obter-se o corante, os béqueres completamente vedados foram armazenados em geladeira da sala C-38 da EST a 5°C por 24 horas.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE

Foi utilizado o padrão obtido pelo azul de indigotina (azul escuro ou azul royal) comumente utilizado na indústria de alimentos, sendo a maior parte da sua origem advinda do alcatrão de carvão. Foi feita uma varredura em todo o espectro do visível para confirmar os dados de absorção do azul de indigotina. Foi montado uma curva padrão com esse corante na concentração de 1,5 mg/ml de água destilada, que serviu como base para escolha da melhor extração. O fator de diluição foi 1,33 vezes, utilizado em razão das absorbâncias obtidas do padrão e de uma das amostras. Todas as análises de espectrofotometria foram feitas em um espectrofotômetro de UV/VIS de feixe duplo de marca Shimadzu modelo UV-1800.

Após determinado o comprimento de onda de absorção da amostra mais concentrada, foram feitas as análises das amostras, com diluição de 1,33 vezes. Sendo, portanto, possível determinar a concentração de outra amostra através da curva de calibração. (SWINEHART, 1962)

Foi avaliado qual dos ensaios obteve coloração azul mais intensa (utilizando como parâmetro o azul de indigotina) utilizando o software Statistica, e os dados foram comparados com outros estudos envolvendo também a extração do corante azul do jenipapo verde com solventes em condições semelhantes como a obtida por Bentes (2010). Foi levado em consideração principalmente o local de extração do fruto, verificando como o solo e clima afetam a produção do corante, visto que o jenipapo possui alta variedade físico-química de sua composição conforme geografia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, estão apresentados os resultados obtidos por meio da extração sólido-líquido do corante azul a partir do fruto jenipapo no estado de maturação verde, bem como os testes de absorção no espectro ultravioleta-visível (UV-VIS) usando o azul de indigotina como padrão e comparando os resultados com a literatura.

### 4.1 JENIPAPEIRO E JENIPAPOS

Neste presente trabalho só foram utilizados jenipapos de apenas uma árvore. A árvore apresenta as características que foram apresentadas na revisão por CAVALCANTE (1991) e confirmadas por MARTINS et al ( 2002) porém, é de conhecimento comum as variações das características sazonais das árvores levando em consideração uma série de fatores comentados por TASSARA (2005) que incluem mas não se restringem a: clima, incidência solar, solo, matéria orgânica disponível, etc. Quanto ao período de frutificação, TASSARA (2005) cita que a frutificação do jenipapeiro ocorre entre os meses de setembro a dezembro, porém os frutos foram retirados da zona de Manaus em maio, o que se pode comprovar que a frutificação ocorre em outros períodos do ano na cidade de Manaus.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO FRUTO

Os frutos foram enumerados da esquerda para direita de 1 a 6, a Tabela 5 abaixo correlaciona o peso do fruto, peso da polpa com sementes, e diâmetros.

Tabela 5 - Caracterização física dos frutos.

<b>Fruta</b>	<b>Peso total do fruto (g)</b>	<b>Peso da polpa e semente (g)</b>	<b>Peso residual (g)</b>	<b>(%) em massa da polpa e sementes em relação ao peso total</b>	<b>Diâmetro longitudinal (cm)</b>	<b>Diâmetro transversal (cm)</b>
1	127,61	51,67	75,94	40,49	21,6	19,1
2	116,44	44,87	71,57	38,54	21,2	19,0
3	106,50	41,97	64,53	39,41	19,5	17,8
4	109,24	42,91	66,33	39,38	20	17,2
5	107,02	40,89	66,13	38,21	19,7	17,0
6	135,54	53,61	81,93	39,55	22,3	20,2

Fonte: Própria (2021).

É possível observar pela Tabela 5 que a porcentagem média de peso da polpa e semente em relação ao peso total do fruto representa 39 %. No presente estudo pode-se aferir que os 6 jenipapos verdes geraram no total 702,35 g de fruto, cuja polpa e semente representam 275,92 g e o restante de peso residual (casca de jenipapo), as quais podem ser visualizadas na Figura 16. O bagaço total dos 6 frutos representa então média mássica de 61%, com 426,43 g. Em todo o estudo foi aproveitado 100% da polpa e sementes do jenipapo.

Figura 16 - Bagaços de jenipapo.



Fonte: Própria (2021).

Diante dos resultados das análises físicas dos frutos, foi elaborada a Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação das características físicas médias do jenipapo deste trabalho com outros autores.

<b>Característica do fruto</b>	<b>Média</b>	<b>Santos et al. (2007)</b>	<b>Hansen et al. (2007)</b>	<b>Bentes (2010)</b>	<b>Figueiredo (1986)</b>
Peso (g)	114,95±12,17	257,9	218,9	140,10±20,58	198
Diâmetro longitudinal (mm)	65,94±3,64	80,15	75	73,10±4,41	-
Diâmetro transversal (mm)	58,51±3,98	76,9	70	63,22±3,17	-
Rendimento – polpa e semente (%)	39,26±0,81	-	-	29,38,10±4,16	-

Fonte: Própria (2021).

O peso médio dos frutos de jenipapo verde analisados foi de 114,95 g, valor 44,57% do valor encontrado por Hanser et al. (2007) que analisaram cerca de 6 populações de jenipapeiros no Recôncavo Baiano do fruto entre a maturação verde e maduro, chamado “de vez”. Representa também 52,51% do valor encontrado por Santos et al. (2007) enquanto avaliava 30 genótipos de jenipapeiros com frutos também “de vez”. Figueiredo utilizou frutos “de vez” da região de Maranguape no Ceará, e o resultado desse trabalho representou 58,05% do obtido por ele. Bentes utilizou frutos no estado verde de maturação provenientes da zona do distrito de Belém do Pará e o peso médio foi de 21,87% maior que o desse estudo.

O diâmetro longitudinal médio observado foi de 65,94 mm, que corresponde a 82,27% do encontrado por Santos et al. (2007), 87,92% do obtido por Hansen et al. (2007) e 90,20% do obtido por Bentes (2010).

O diâmetro transversal médio encontrado foi de 58,51 mm, que corresponde a 76,08% do obtido por Santos et al. (2007), 83,58% do obtido por Hanser et al. (2007) e 92,54% do obtido por Bentes (2010).

O rendimento médio percentual representou 33,62% a mais do que foi obtido por Bentes (2010), o que demonstra que os jenipapos de Manaus tendem a possuir mais polpa e sementes do que casca, ou seja, mais rentável no ponto de vista quantitativo, visto que a coloração característica do corante azul representado em sua maioria pela genipina, se encontra nessa parte da fruta.

### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em todos os ensaios ocorreu o ajuste do pH conforme metodologia. Todas as análises foram aceitas com o limite máximo de 0,05 de pH para mais ou para menos. O pHmetro recebeu calibração de soluções tampão no valor de 4,00 e 7,00. Após os ajustes finais, os resultados obtidos estão salientados na tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Ajuste de pH dos ensaios.

<b>Experimento</b>	<b>pH alvo</b>	<b>pH final</b>
<b>1</b>	4,00	3,98
<b>2</b>	6,00	6,02
<b>3</b>	6,00	5,99
<b>4</b>	4,00	4,00
<b>5</b>	4,00	4,01
<b>6</b>	6,00	6,00
<b>7</b>	6,00	6,01
<b>8</b>	4,00	3,98
<b>9</b>	4,00	4,03
<b>10</b>	6,00	6,03
<b>11</b>	6,00	6,00
<b>12</b>	4,00	4,02
<b>13</b>	4,00	4,00
<b>14</b>	6,00	6,02
<b>15</b>	6,00	6,03
<b>16</b>	4,00	3,99

Fonte: Própria (2021).

Souza (2007) obteve valores de pH mais ácido dos frutos verdes de jenipapo de Ilhéus na Bahia, variando entre 2,84 e 2,96. Este resultado mostra que independentemente do local do jenipapo, ele sempre tende a ter característica ácida. A Tabela 8 abaixo descreve as verificações de temperatura a cada 10 minutos.

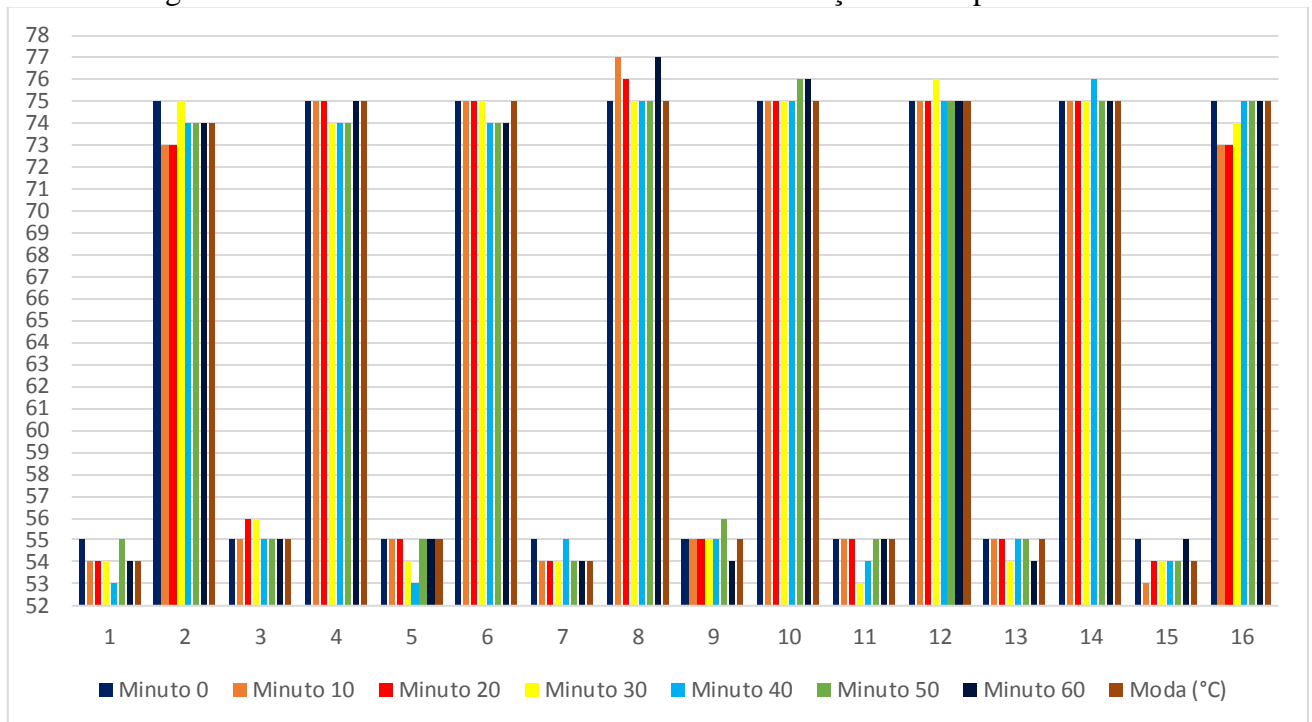
Tabela 8 - Controle de temperaturas dos ensaios.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura alvo (°C)</b>	<b>Tempo (0)</b>	<b>Tempo (10)</b>	<b>Tempo (20)</b>	<b>Tempo (30)</b>	<b>Tempo (40)</b>	<b>Tempo (50)</b>	<b>Tempo (60)</b>	<b>Média (°C)</b>
<b>1</b>	55	55	54	54	54	53	55	54	54
<b>2</b>	75	75	73	73	75	74	74	74	74
<b>3</b>	55	55	55	56	56	55	55	55	55
<b>4</b>	75	75	75	75	74	74	74	75	75
<b>5</b>	55	55	55	55	54	53	55	55	55
<b>6</b>	75	75	75	75	75	74	74	74	75
<b>7</b>	55	55	54	54	54	55	54	54	54
<b>8</b>	75	75	77	76	75	75	75	77	75
<b>9</b>	55	55	55	55	55	55	56	54	55
<b>10</b>	75	75	75	75	75	75	76	76	75
<b>11</b>	55	55	55	55	53	54	55	55	55
<b>12</b>	75	75	75	75	76	75	75	75	75
<b>13</b>	55	55	55	55	54	55	55	54	55
<b>14</b>	75	75	75	75	75	76	75	75	75
<b>15</b>	55	55	53	54	54	54	54	55	54
<b>16</b>	75	75	73	73	74	75	75	75	75

Fonte: Própria (2021).

O isolamento com papel alumínio garantiu a baixa taxa de variação da temperatura, o maior desvio foi de 2°C para mais ou para menos em relação a temperatura alvo. Nenhum dos ensaios sofreu interferências externas que fossem capazes de alterar a temperatura do mesmo. A Figura 17 abaixo representa uma análise mais ilustrativa dos minutos analisados durante todos os 16 ensaios, admitindo-se que as temperaturas iniciais são as especificadas para cada experimento durante metodologia.

Figura 17 - Gráfico dos 16 ensaios envolvendo a variação de temperatura.



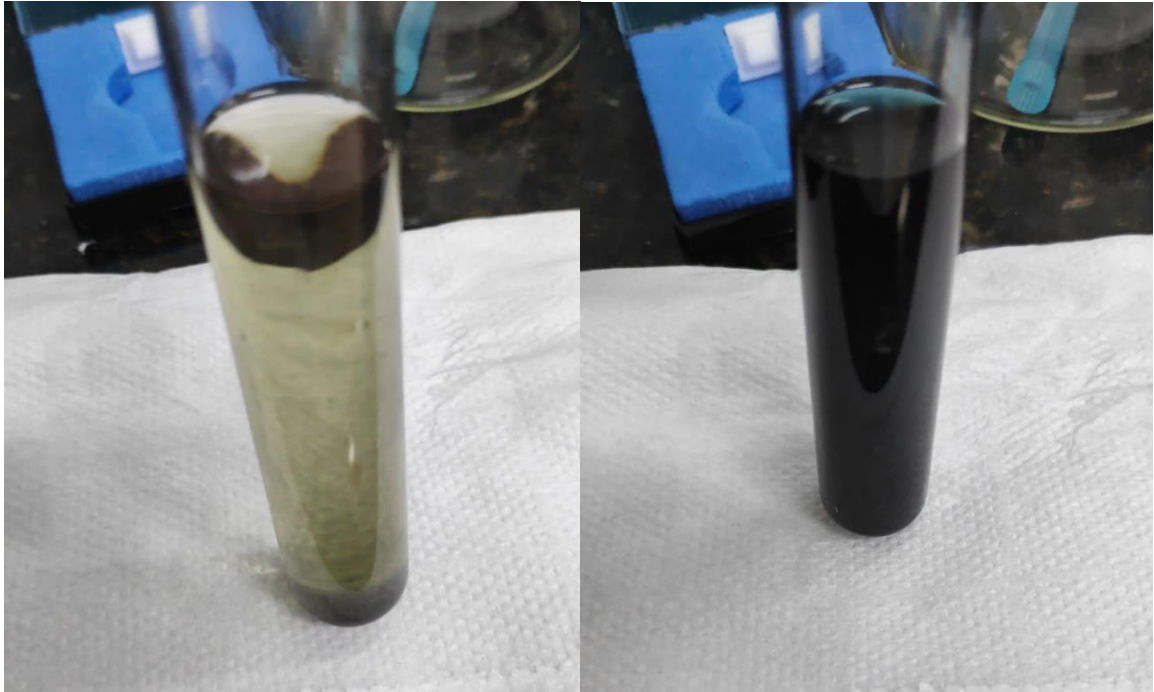
Fonte: Própria (2021).

#### 4.4 ANÁLISE DE TONALIDADE DOS RESULTADOS PÓS EXTRAÇÃO

Como dito na seção de revisão de literatura, a cor após extração do corante do jenipapo verde é azul marinho, e amarelo quando o jenipapo está maduro. (XAVIER, 1976)

Visualmente logo após a extração por 60 minutos foi possível observar que alguns ensaios não obtiveram a cor azul marinho característico de uma boa extração do corante. Foi constatado também que todos esses ensaios que não obtiveram êxito tinham uma semelhança, todos foram feitos com o solvente etanol e obtiveram cor verde fraca ao transparente. A Figura 18 abaixo mostra um exemplo de um ensaio feito com água e outro com etanol:

Figura 18 - Ensaio a esquerda com etanol, e um com êxito a direita com água.



Fonte: Própria (2021).

As possíveis explicações para o fato são dadas por Djerassi (1960), ele explica que os iridóides constituem moléculas como aldeídos, lactonas, ésteres, alcaloides e principalmente álcoois; esse grupo chamou a atenção da comunidade de cientistas ao reagir com aminas primárias e formam compostos com as cores na faixa do verde ou azul.

O principal motivo foi porque segundo Penalber et al. (1996) o corante azul é mais solúvel em soluções hidroalcolicas, hidróxido de sódio e metanol. Conforme Touyama et al. (1994), há aumento da solubilidade com o aumento na concentração de água na solução e não há solubilidade em solventes orgânicos apolares. É necessária uma quantidade mínima de água diluída em etanol de ao menos 5% para que se tenha um mínimo de extração.

Por conseguinte, a estes resultados, não foi dado prosseguimento para todas os ensaios utilizando etanol, tais ensaios estão marcados na Tabela 4: 5,6,7,8,13,14,15 e 16.

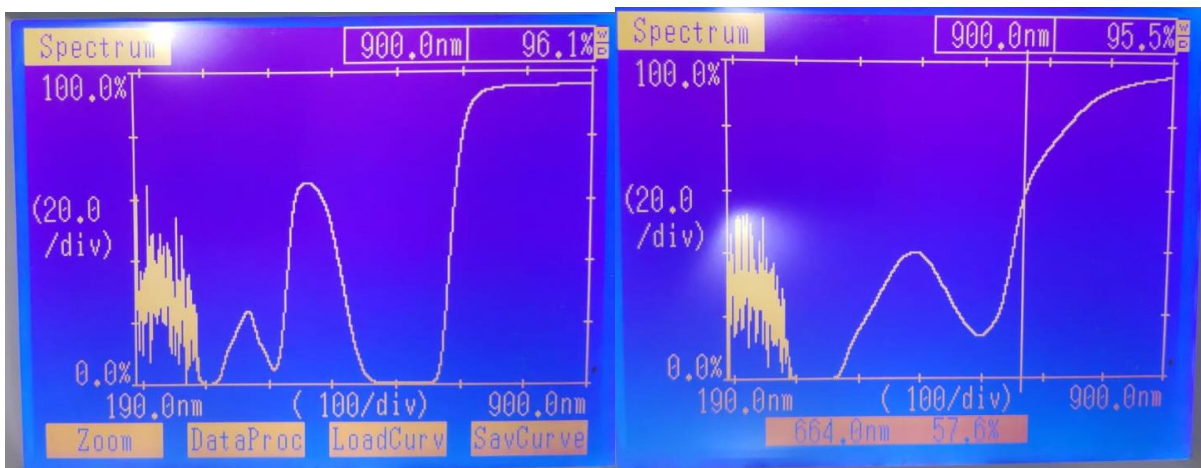
Todos os ensaios feitos com solvente água prosseguiram com as análises, pela Tabela 4 são eles: 1,2,3,4,9,10,11 e 12.

## 4.5 CURVA ANALÍTICA VIA ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

### 4.5.1 Varredura no Espectrofotômetro

Primeiramente foi feito a varredura da solução padrão azul de indigotina Figura 19 a esquerda, e de uma amostra dos ensaios a direita.

Figura 19 - Varredura do padrão a esquerda e de uma das amostras a direita.



Fonte: Própria (2021)

O pico encontrado em ambas varreduras foi em 488 nm, é esperado que esse seja o comprimento de onda de absorção máximo. Bentes (2010) encontrou um comprimento de onda muito maior durante sua varredura, com pico em 605 nm. Entende-se que outras moléculas que não sejam a genipina também foram extraídas, e que estes interfiram na absorção de luz da principal molécula que confere cor ao extrato obtido, assim como a exposição do pigmento a luz e/ou a presença de oxigênio em certas etapas da metodologia tenha influência direta no pico observado. (PAIK, 2001)

### 4.5.2 Curva Padrão

Os dados para curva padrão estão estabelecidos na Tabela 9 abaixo listando concentrações conhecidas e respectivas absorbâncias no comprimento de onda 488 nm.

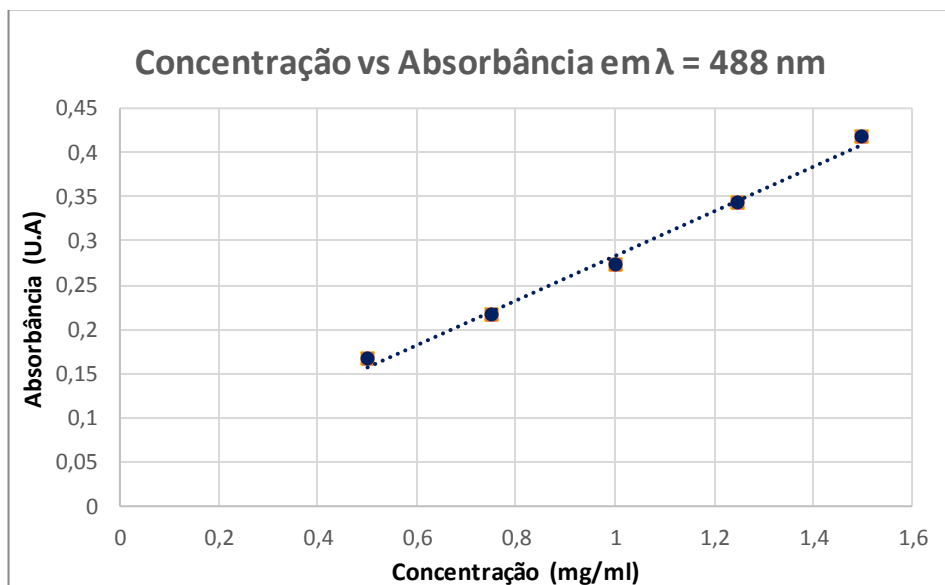
Tabela 9 - Valores de absorvâncias obtidos para o padrão.

Concentração (mg/ml)	Absorvância (U.A)
0,5	0,166
0,75	0,216
1	0,273
1,25	0,342
1,5	0,418

Fonte: Própria (2021).

A curva padrão então foi sintetizada na Figura 20, a mesma foi construída via regressão linear com coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,9926, gerando a Equação 01, que fornece a correlação entre absorvância e concentração, e que será usada para encontrar as concentrações desconhecidas dos ensaios após obter suas respectivas absorvâncias.

Figura 20 - Curva padrão do azul de indigotina.



Fonte: Própria (2021).

$$\text{Absorvância (U.A)} = 0,252 \times \text{Concentração (mg/ml)} + 0,031 \quad (01)$$

#### 4.5.3 Determinação das Concentrações das Amostras

As seguintes absorvâncias e concentrações foram obtidas dos ensaios no mesmo comprimento de onda de 488 nm mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de absorvâncias e concentrações dos ensaios com água.

<b>Ensaio</b>	<b>Absorbância (U.A)</b>	<b>Concentração (mg/ml)</b>
1	0,336	1,2103
2	0,443	1,6349
3	0,311	1,111
4	0,442	1,6309
9	0,342	1,2341
10	0,460	1,7023
11	0,307	1,0952
12	0,471	1,7460

Fonte: Própria (2021).

#### 4.5.4 Análise dos Dados

Realizou-se uma análise estatística com o auxílio do programa Statistica 13.5, com a finalidade de avaliar as variáveis operacionais no processo de extração. Como resultado dessa análise, obteve-se a análise de variância na Tabela 11 e o gráfico de Pareto (Figura 21).

Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para extração.

<b>Efeitos</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>Probabilidade</b>
(1) Solvente	8,072814	1	8,072814	6174,512	0,000000
(2) pH	0,004823	1	0,004823	3,689	0,086979
(3) Temperatura	0,266125	1	0,266125	203,546	0,000000
(1) e (2)	0,004823	1	0,004823	3,689	0,086979
(1) e (3)	0,266125	1	0,266125	203,546	0,000000
(2) e (3)	0,002460	1	0,002460	1,882	0,203341
Erro puro	0,011767	9	0,001307	-	-
Total	8,628937	15	-	-	-

Fonte: Própria (2021).

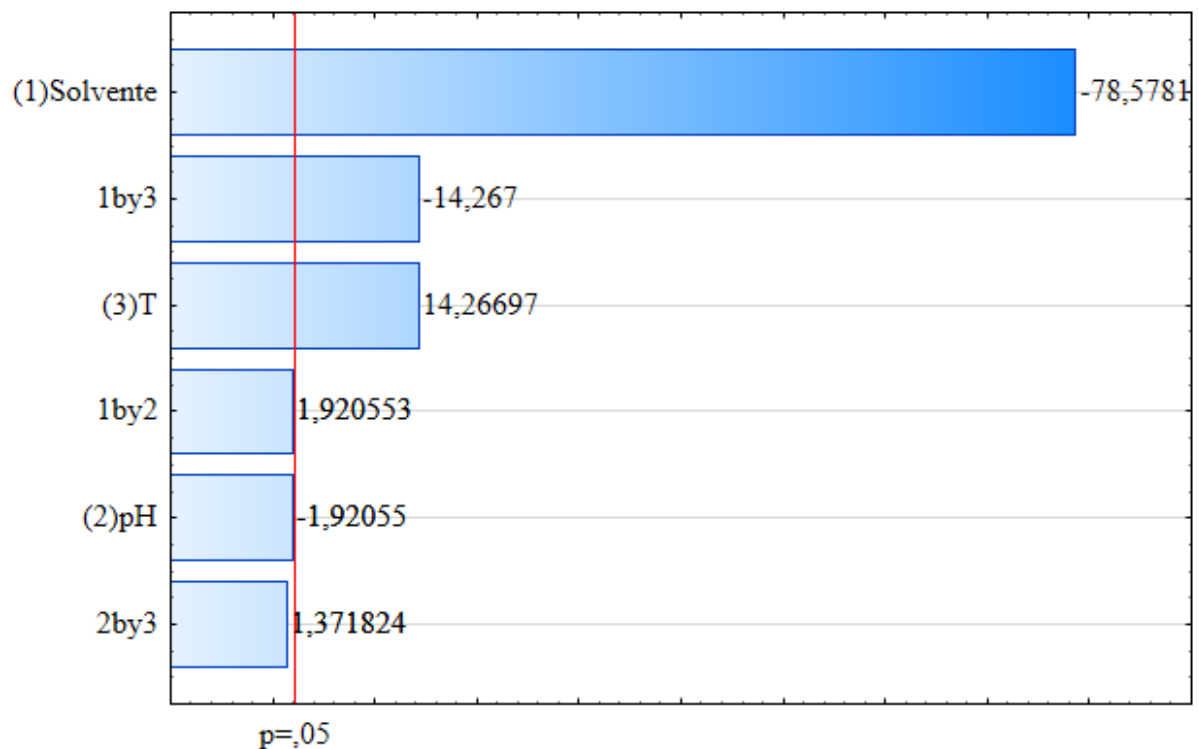
O p-valor é um parâmetro da estatística que revela a influência da resposta obtida com o efeito conjunto. Neste trabalho a resposta final é a concentração. Para um nível de confiança de 95%, o valor esperado de p deve ser menos que 0,05 conforme a Tabela 11 acima.

Pela Tabela 11 é possível verificar que existe grande influência da extração envolvendo tão somente (3) Temperatura ou (1) Solvente. Também há influência quando se

analisa a sinergia das variáveis conjuntas (1) Solvente e (3) Temperatura. A variável (2) pH não teve influência na extração.

Então é possível observar na Figura 21, com uma margem de 95% de confiabilidade para um ajuste de regressão, a variável (1) Solvente teve forte influência na extração, seguido da sinergia entre (1) Solvente e (3) Temperatura, e também somente da (3) Temperatura, dados confirmados previamente pela Tabela 11.

Figura 21 - Gráfico de Pareto.



Fonte: Própria (2021).

Nesta Figura 21 (1) Solvente representa o solvente, 1by3 representa a interação das variáveis temperatura e solvente, (3)T representa a temperatura, 1by2 representa a interação das variáveis solvente e pH, (2) pH representa o pH e 2by3 representa a interação do pH com a temperatura. O pH não teve influência durante a extração.

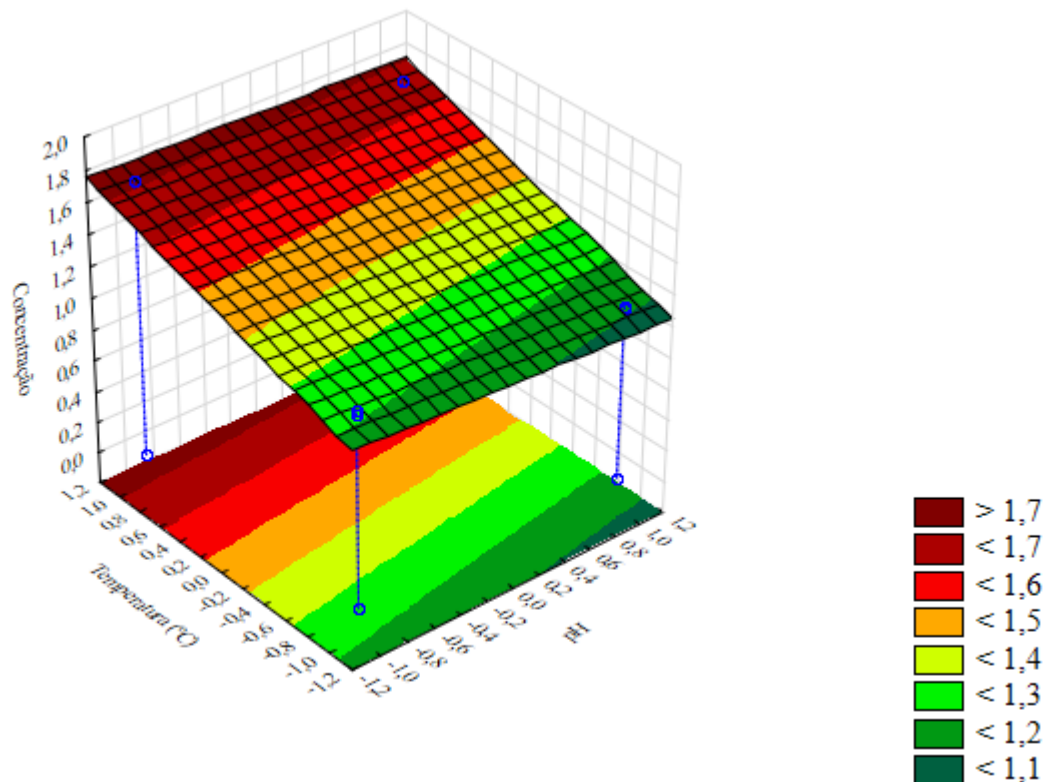
A melhor tendência de acordo com a Figura 21 é a utilização de água que é reconhecida pelo sinal negativo, e em maior temperatura de 75°C nesse caso devido ao sinal positivo.

A análise estatística no software permitiu a criação de um modelo de regressão que expressa a extração do corante azul do jenipapo verde frente as variáveis T de temperatura, e pH obtendo a Equação 02, tendo sido obtido coeficiente de correlação de 0,99864:

$$\text{Concentração} = 0,710317 - 0,710317 \times T + 0,009040 \times pH \quad (02)$$

A equação 02 auxilia no ajuste de uma superfície de resposta que foi gerada pelas variáveis estudadas conforme Figura 22, evidenciando a interação e sinergia dos fatores que influenciam diretamente na concentração, que por conseguintes influencia na extração do corante. É possível observar que nessa superfície feita para o solvente água, um incremento da temperatura reflete numa ótima concentração, assim como o pH não influenciou.

Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para concentração frente a temperatura e pH para água.



Fonte: Statistica v13.5.

## 5 CONCLUSÕES

Os ensaios de extração sólido-líquido do corante azul do jenipapo verde utilizando água como solvente obteve-se o azul marinho em todas as amostras dentro das condições propostas neste trabalho. Das variáveis estudadas e diante da metodologia proposta neste trabalho, o pH não teve influência na concentração final das amostras, tão logo na extração, ao contrário da temperatura e solvente. Conforme resultados a melhor extração do corante diante das condições propostas neste trabalho foram os ensaios que envolveram o solvente água e temperatura de 75°C. Os ensaios feitos com o solvente Álcool etílico não obtiveram o mesmo resultado em nenhuma das condições, gerando apenas uma solução com tom levemente esverdeado, o provável motivo do ocorrido nessas extrações foi a utilização do etanol em sua forma pura (99,9%), sendo que é necessário uma quantidade mínima de água diluída. Provavelmente utilizando uma solução hidroalcolica de pelo menos 5% de água, então o resultado seria positivo para extração.

A água então como comprovado em estudos anteriores de extração em condições semelhantes, continua sendo uma ótima opção de solvente, por conta do: custo baixo, abundância na natureza, apresentar nenhuma toxicidade, afinidade com a molécula extraída, ótimo meio de difusão de molecular e baixo ponto de ebulição para possível recuperação de solvente. O corante azul de jenipapo então pode ser extraído através de solventes acessíveis como a água sem ser necessário grandes controles sobre sua extração, desse modo facilitando a sua disponibilização e assim garantindo uma oportunidade para substituição em detrimento dos corantes sintéticos, principalmente na indústria alimentícia, o que impacta diretamente na saúde das pessoas à longo prazo.

## 6 PERSPECTIVAS

Dentre as sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Estudar o emprego de outros solventes, principalmente com as seguintes características: polar, barato, baixo ponto de ebulição e não-tóxico;
- Avaliar uma quantidade maior de parâmetros como a rotação;
- Desenvolver proposta de automatização do processo de extração do corante;
- Desenvolver estudos de viabilidade técnica e econômica;
- Fazer análises fitoquímicas para presença de metabólitos;
- Remover apenas o solvente na pós extração;
- Analisar estabilidade do corante;
- Avaliar potencial para isolar apenas a principal molécula que sintetiza a cor do corante;
- Modificação da metodologia para ganho de robustez, principalmente se envolver métodos emergentes como extração líquido pressurizado, por fluido supercrítico e por extração assistida por ultrassom.

## REFERÊNCIAS

- ABIAD, Associação Brasileira da Indústria de Alimentos para Fins Especiais E Congêneres. Disponível em: <<http://www.administradores.com.br/noticias/negocios/mercado-saudavel-movimenta-us-364-bilhoes-por-ano-no-brasil/88148/>>. Acesso em: 23 de abril 2021.
- ABREU, C. S. A.; SILVA, J. C. L.; OLIVEIRA B. C.; HOLANDA, F. L. **Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina**. Gestão de Produção, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.
- ADITIVOS & INGREDIENTES. **Os Corantes Alimentícios**. Editora Insumos, n 62. 2009. Disponível <[http://insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/119.pdf](http://insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/119.pdf)> Acesso em 03/2021.
- AGUIAR, I.B.; PINÃ-RODRIGUES, F.C.M. & FIGLIOLIA, M.B. **Sementes Florestais Tropicais**. ABRATES. Brasília. 1993.
- ALVES, G. L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. RICH)**. 136 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2004.
- ANDRADE, E. L.; MATSUNAGA, M. M.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. **Análise Reológica da Solução Aquosa de Corante de Jenipapo (*Genipa americana* L.)**. COBEQ, Florianópolis, 2014.
- ANDRADE, E. L.; NASCIMENTO, R.A.; SANTANA, E. B.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L.J.G. **ESTABILIDADE A LUZ E TEMPERATURA DO EXTRATO AQUOSO DO CORANTE AZUL DE GENIPINA**. XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. 2020.
- BABITHA. S.; SOCCOL, C. R.; PANDEY, A. **Jackfruit Seed – a novel substrate for the 148 production of monascus pigments through solid-state fermentation**. Food Technology and Biotechnology, v. 44, n.4, 2006.

BENTES, A. de S. **Avaliação do Potencial de Obtenção de Pigmento Azul a Partir de Frutos de Jenipapo (Genipa Americana L.) Verdes**. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Tecnologia. UFPA, Belém, 2010.

BRASIL, Decreto 50.040, de 24 de janeiro de 1961 1º. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Agência de Vigilância Sanitária. Brasília, DF. 1961. Seção 1. Disponível em Acesso em: 20 de maio, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde - Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº. 44/77, de 1977 2º (DOU – Seção I, 01/02/78 e 24/04/78). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 20 de maio, 2021.

CARVALHO, P.E.R. **Espécies arbóreas brasileiras**: Coleção Espécies Arbóreas Brasileiras, vol. 1. Brasília, DF, 2003.

CAVALCANTE, P.B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi. 5ª ed. Coleção Adolfo Ducke. Belém: CEJUP, 1991.

CHAVES, A. **Física Básica: Gravitação, Fluidos, Ondas e Termodinâmica**, 2007.

CHO, Y.J. et al. **One-step enzymatic synthesis of blue pigments from geniposide for fabric dyeing**. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2006.

CLAIRE, M. **Jenipapo verde fazendo comida azul**. Disponível <<https://come-se.blogspot.com/2017/10/jenipapo-verde-fazendo-comida-azul-na.html>> acesso em 04/2021.

CORREIA, F. W. S.; MANZI, A. O.; SANTOS, R. M. N. dos; PAULIQUEVIS, T. Balanço de Umidade na Amazônia e sua sensibilidade às mudanças na cobertura vegetal. **Ciência e Cultura**, 2007.

CRESTANA, M. de S. M. **Florestas: sistemas de recuperação com essências nativas**. Campinas: CATI, 1993.

DJERASSI, C.; GRAY, D.; KINCL, F.A. Naturally occurring oxygen heterocycles. IX. Isolation and characterization of genipin. *Journal of Organic Chemistry*. Washington, v. 25, n. 12, p. 2174-2177, 1960.

DUFOSSÉ, L. Microbial production of food grade pigments. **Food Technology and Biotechnology**, v. 44, 2006.

FARINA, M.; PEREZ, C.; BASTOS, D. **Psicodinâmica das cores em comunicação**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

FIGUEIREDO, R. W.; MAIA, G. A.; HOLANDA, L.F.F; MONTEIRO, J. C. Características físicas e químicas do jenipapo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 4, 1986.

GOMES, L. M. M. **Inclusão de Carotenoides de Pimentão Vermelho em Ciclodextrinas e Avaliação da Sua Estabilidade, Visando Aplicação Em Alimentos**. 2012. 108p. Dissertação (Mestre em Ciências Aplicadas), Faculdade de Farmácia, UFF, Niterói, 2012.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado) Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Carlos.

GOMES, P. **Fruticultura brasileira**. 13 edição, editora NOBEL, 2006.

HANSEN, D.S.; SILVA, S.A.; FONSECA, A.A.O.; SALDANHA, R.B.; SILVA, S.M.P.C.; GARCIA, F.R. **Jenipapeiros nativos do recôncavo baiano: dissimilaridade e caracterização física de frutos**. Magistra. Cruz das Almas-BA, v. 19, n. 4, dez., 2007.

LEE, J.-Y.; HAHN, T.-R.; PAIK, Y.-S. Physicochemical characteristics for the transformation of the blue pigments from genipina of *Gardenia jasminoides* with amino acids. **Agricultural Chemistry and Biotechnology**. Korea South, v. 41, n. 5, 1998.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras. Manual de identificação e cultivos de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa. 1992.

MASCARENHAS, J. M. O. **Corantes em Alimentos: Perspectivas, Uso e Restrições**. 150 f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UFV, Viçosa, 1998.

MENDONÇA, J. N. **Identificação e isolamento de corantes naturais produzidos por actinobactérias**. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

MARTINS, L.; COUTINHO, E.L.; PANZANI, C.R.; CHAVIER, N.J.D. **Fruteiras nativas do Brasil e exóticas**. Campinas: Cinco continentes. 2002.

NAZARÉ, R. F. de. **Obtenção e aplicação de corantes naturais**. Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais. Belém: UFPA, 1998.

OLIVEIRA, A. P. da S.; JACQUES, G.F.; NERY, V.V.C.; ABRANTES, S. **Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes por crianças de seis a nove anos**. Revista Analytica, nº 44, 2010.

OZAKI, A.; KITANO, M.; ITOH, N.; KURODA, K.; FURUSAWA, N.; MASUDA, T.; YAMAGUCHI, H. **Mutagenicity and DNA damaging activity of decomposed products of food colours under UV irradiation**. Food and Chemical Toxicology, v.36, n 9-10, p.811-7, 1998.

PAIK, Y. S.; LEE, C. M.; CHO, M. H.; HAHN, T.R. **Physical stability of the blue pigments formed from geniposide of gardenia fruits: effects of pH, temperature and light**. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Easton, v. 49, 2001

PENALBER, T. J. de A.; SADALA, M.A.C.; CASTRO, M.S.; FARIA, L. J. G. de. **Ensaio de extração e aplicação de corantes do fruto do jenipapeiro (*Genipa americana*)**. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v. 2, 1996.

PRADO, M.A. **Desenvolvimento e comparação de técnicas analíticas, cromatografia líquido de alta eficiência e eletroforese capilar, na determinação de corantes artificiais**. 2003. 130p. Tese (Doutorado em ciências de alimentos) – Universidade Estadual de campinas, SP, 2003.

PROENÇA, G. **História da arte**. São Paulo: Ática, 2003.

RAMOS-DE-LA-PEÑA, A.M. et al. **Recovery of genipin from genipap fruit by high pressure processing**, 2015.

RENHE, I.R.T. **Extração e estabilidade do corante azul de jenipapo (*Genipa americana* L.)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

REYES, F.G.R.; PRADO, M.A. **Aditivos e contaminantes alimentares**. Notícias ILSI. Brasil, ano 9, nº1, 2001.

SANTOS, R.O.S.; DANTAS, A.C.V.L.; FONSECA, A.A.O.; SILVA, S.A.; LORDELO, L.S.; DOS SANTOS, K.V. **Dispersão da variabilidade fenotípica de jenipapeiros de Cruz das Almas, Bahia**. Magistra. Cruz das Almas-BA, v. 19, n. 4, dez., 2007.

SCHEFFER, F. R. **Nanoestruturas de dióxido de titânio: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, D. B.; SILVA, J. A.; JUNQUEIRA, N.T.V.; ANDRADE, L.R.M. **Frutas do cerrado**. Brasília, 2001.

SIVAKUMAR, V. LAKSHMI, A. J. VIJAYEESWARRI, J. SWAMINATHAN, G. Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather, **Ultrasonics Sonochemistry** pp.782–789, 16, 2009.

SOUZA, C. N. **Características Físicas, Físico-químicas e Químicas de Três Tipos de Jenipapos (*Genipapa americana* L.)**. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Ilhéus – Bahia, 2007.

SWINEHART, D. F. **The Beer-Lambert law**. J. Chemical Education, 1962.

TASSARA, H.; SILVA, S. **Frutas Brasil Frutas**. 4ª ed. São Paulo: Empresa das Artes, 2005.

TEIXEIRA, L. B. et al. **Processo de compostagem, a partir de lixo orgânico urbano, em leira estática com ventilação natural**. Circular Técnica. Belém: Embrapa Amazônia Oriental,

2004. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/15434004.pdf>> Acesso em: 20 mai. 2021.

TOUYAMA, R.; INOUE, K. TAKEDA, Y.; YATSUZUKA, M.; IKUMOTO, T.; MORITOME, N.; SHINGU, T.; YOKOI, T.; INOUE, H. **Studies on the blue pigments produced from Genipin and Methylamine. II.** On the formation mechanisms of brownish-red intermediates leading to the blue pigment formation. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, v. 42, p. 1571-1578, 1994.

XAVIER, M.; XAVIER, A.T.T.N. **Jenipapo: espécie indígena para reflorestar.** *Cerrado*, v.8, n.34, 1976.

XU, M. et al. **Microbial transformation of geniposide in *Gardenia jasminoides* Ellis into genipin by *Penicillium nigricans*.** *Enzyme and Microbial Technology*, 2008.

ZHOU, T. et al.. **Large-scale isolation and purification of geniposide from the fruit of *Gardenia jasminoides* Ellis by high-speed counter-current chromatography.** *Journal of Chromatography A*, 1100(1), 2005.