

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

LUIZ HENRIQUE ANDRADE VAZ

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DO JENIPAPO
(genipa americana L.)

MANAUS

2021

LUIZ HENRIQUE ANDRADE VAZ

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DO JENIPAPO

(genipa americana L.)

**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.**

Orientador: Profa. Dra. Kiki Pinheiro Melo Braga

MANAUS

2021

LUIZ HENRIQUE ANDRADE VAZ

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DO JENIPAPO

(Genipa Americana L.)

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:

Kiki Pinheiro Melo Braga

Profa. Dra. Kiki Pinheiro Melo Braga – Orientador

Luciana Aires de Oliveira

MSc. Luciana Aires de Oliveira – INPA



Profa. Dra. Érica Simplício de Souza – UEA

Manaus, 17 de dezembro de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família que sempre me apoiou em todos os momentos da minha vida, meus amigos que estiveram e me apoiaram neste caminho que não foi nada fácil.

AGRADECIMENTOS

Acredito que meu primeiro e maior agradecimento seja para minha avó, ela cuidou de mim desde que me entendo como pessoa, me ajudou em todos os momentos que precisei e está até hoje cuidando de mim, também agradeço aos meus tios que sempre deram condições em casa de nunca faltar nada e quando eu precisava sempre me ajudaram de diversas maneiras. Minha mãe mesmo de longe sempre foi alguém que eu pude contar, mesmo que tenhamos a distância entre nós, sei que nunca faltou amor por parte dela e sei que se ela pudesse estaria aqui comigo.

Aos meus amigos, não tenho palavras para descrever como foram esses anos, ficamos felizes, ficamos tristes, rimos de notas altas ou baixas. Aos meus fieis companheiros de turma Sandryelle, André, Alexsávio e Vitória agradeço pelos anos de amizade, estarão para sempre no meu coração, mesmo que alguns estejam literalmente longe hoje, cada um teve uma grande importância para mim nessa caminhada.

Agradecer aos professores de engenharia química, pois cada um deles foi ótimo comigo, nunca tivemos algum problema, e minha professora preferida e orientadora Kiki Pinheiro, pois pra mim sempre foi umas das melhores pessoas e professoras do curso.

E aqueles que tiveram mesmo que poucos momentos nessa caminhada, mas que me ajudaram de alguma forma, meu muito obrigado.

RESUMO

O jenipapo é o fruto do jenipapeiro, que está presente em praticamente todo o continente americano. Ele possui diversas funções como alimento, produção de bebidas, algumas regiões inclusive utilizam o corante do fruto para pinturas corporais. Ele tem funções medicinais e as vezes é utilizado para doenças pulmonares. Uma característica única do fruto que na sua fase verde ele produz um corante azul marinho que é dado através da reação do ar com a genipina, e essa coloração azulada e difícil de se obter de maneira natural, os corantes utilizados dessa cor são em suma artificiais. O objetivo deste trabalho foi estudar a concentração de genipina utilizando a polpa do jenipapo, a expondo a diferentes tipos de luzes para que fosse observado como ocorreria a sua degradação. Os jenipapos utilizados neste trabalho foram fornecidos pela feira do produtor na zona leste de Manaus e foram levados para o laboratório LEQ 2 na Escola Superior de Tecnologia – EST. Para realização dos experimentos foram feitos 3 planejamentos fatoriais de 2^3 em duplicatas. As variáveis estudadas foram tempo (24 e 48 horas), pH (5 e 7) e as lâmpadas (Fluorescente, infravermelho e ultravioleta), que geraram uma concentração de genipina através da absorbância das amostras utilizando o método etanol com pH estabilizado. Após as leituras utilizou-se o programa Statistica versão 13.5 para análise dos efeitos das variáveis, o que gerou alguns gráficos de resposta e gráficos de Pareto, que ao final revelaram que o pH teve pouca influência nas concentrações encontradas e que a luz ultravioleta não tem distinção em relação à fluorescente, pois apenas o tempo foi fator primordial nessa etapa. Também se verificou que comparando-se a exposição a luz infravermelha e ultravioleta, a ultravioleta se mostrou tem maior poder de degradação visto que a sua exposição gera mais calor comparado a infravermelho e que a exposição a luz infravermelha foi a que menos gerou degradação a concentração de genipina. Ao final de cada planejamento foi obtido um modelo matemático que expressa a concentração de genipina em função das variáveis estudadas.

Palavras-chave: Jenipapo, genipina, degradação.

ABSTRACT

Jenipapo is the fruit of jenipapeiro, which is present in practically the entire American continent. It has several functions such as food, beverage production, some regions even use the fruit dye for body paintings. It has medicinal functions and is sometimes used for lung diseases. A unique characteristic of the fruit that in its green phase it produces a navy-blue dye that is given through the reaction of the air with the genipin, and this bluish colorand difficult to obtain in a natural way, the dyes used of this color are in artificial sum. The objective of this work was to study the concentration of genipin using the pulp of jenipapo, exposing it to different types of lights so that it could be observed how its degradation would occur. The jenipapos used in this work were provided by the feira do produtor in the east of Manaus and were taken to the LABORATORY LEQ 2 in the School of Technology - EST. To perform the experiments, 3 factorial planning of 23 duplicates was made. The variables studied were time (24 and 48 hours), pH (5 and 7) and lamps (Fluorescent, infrared and ultraviolet), which generated a genipin concentration through the absorbance of the samples using the ethanol method with stabilized pH. After the readings, the Statistica version 13.5 program was used to analyze the effects of the variables, which generated some response graficos and Pareto grafics, that at the end revealed that the pH had little influence on the concentrations found and that ultraviolet light has no distinction in relation to fluorescent, because only time was a primary factor in this stage. It was also found that comparing exposure to infrared and ultraviolet light, ultraviolet has been shown to have a higher degradation power since its exposure generates more heat compared to infrared and that exposure to infrared light was the one that least generated degradation of genipin concentration. At the end of each planning, a mathematical model was obtained that expresses the genipin concentration according to the variables studied.

Keywords: Jenipapo, genipin, degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Jenipapo inteiro e cortado ao meio.....	15
Figura 2- O jenipapeiro.....	16
Figura 3 - Jenipapo em fase verde apresentando coloração azul.....	18
Figura 4 - Estrutura da genipina.....	18
Figura 5 - Corantes e suas variedades.....	19
Figura 6 - Exemplos de corantes.....	22
Figura 7 - Representação do comportamento da luz.....	23
Figura 8 - Comprimento da luz visível.....	24
Figura 9 - Amostras analisadas antes e depois da estufa.....	28
Figura 10 - Secador marca Tecnal modelo TE 394/2.....	28
Figura 11 - Câmara de Fotodegradação (ilustrativa e real).....	29
Figura 12 - Gráfico de Pareto 1.....	38
Figura 13 - Gráfico dos efeitos 1.....	38
Figura 14 - Estudo dos efeitos 1.....	39
Figura 15 - Gráfico de Pareto 2.....	41
Figura 16 - Gráfico de efeitos 2.....	41
Figura 17 - Estudo dos efeitos 2.....	42
Figura 18 - Gráfico de Pareto 3.....	44
Figura 19 - Gráfico dos efeitos 3.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor nutricional equivalente a 100 g de polpa de jenipapo.....	17
Tabela 2 - Propriedade Química e Física de Sementes de Jenipapo.....	27
Tabela 3 - Característica da câmara de fotodegradação.....	30
Tabela 4 - Planejamento experimental 1.....	30
Tabela 5 - Planejamento experimental 2.....	31
Tabela 6 - Planejamento experimental 3.....	31
Tabela 7 - Resultados da determinação da umidade da polpa.....	33
Tabela 8 - Concentrações iniciais de genipina.....	33
Tabela 9 - Resultados do Planejamento experimental 1.....	34
Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental 2.....	35
Tabela 11 - Resultados do planejamento experimental 3.....	36
Tabela 12- Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina.1	37
Tabela 13 -Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina 2	40
Tabela 14- Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina 3	43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Concentração
Abf	Absorbância
C	Concentração
E	Coeficiente de extinção
k	Constante de Velocidade
ms	Massa da amostra seca
n	Ordem de reação
SVS	Secretária de Vigilância em Saúde
t	Tempo
UV	Ultravioleta
V	Volume inicial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 JENIPAPAO E O JENIPAPEIRO (<i>Genipa americana L.</i>)	15
2.1.1 Características.....	15
2.1.2 Informações Nutricionais e Utilização.....	16
2.1.3 O Corante Azul do Jenipapo.....	17
2.2 CORANTES.....	19
2.2.1 Corantes e sua Importância.....	19
2.2.2 Corantes Artificiais.....	20
2.2.3 Corantes Naturais.....	21
2.2.4 Corantes de Coloração Azul.....	22
2.3 A LUZ COMO AGENTE DEGRADANTE.....	23
2.3.1 As Propriedades da Luz.....	23
2.3.2 Cinética da Reação de Degradação.....	24
2.4 FOTODEGRAÇÃO DE CORANTES.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 CARACTERIZAÇÃO E PROCEDÊNCIA.....	27
3.2 BENEFICIAMENTO.....	27
3.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE.....	28
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DEGRADAÇÃO.....	29
3.5 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE GENIPINA.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 UMIDADE INICIAL DA POLPA DE JENIPAO.....	33
4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GENIPINA.....	33
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE GENIPINA.....	34
4.4 ANÁLISE DOS DADOS.....	36
5 CONCLUSÕES	45
6 PERSPECTIVAS	46

7 REFERÊNCIAS.....	47
---------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de alimentos ou têxtil, a cor é uma das mais importantes características sensoriais e que tem por finalidade tornar os produtos mais atrativos. O costume de colorir alimentos, ou até mesmo pintar-se é antigo, visto que já era utilizado desde a antiguidade. Há diversas fontes para a obtenção de substâncias coloridas, e isso já gerou grandes disputas entre países com o objetivo de trazer novidades ao mercado. Um exemplo seria a busca por especiarias no século XV, que gerou grandes descobertas sobre novos produtos e suas utilizações. (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006)

Segundo Koumanova(1990), existem cerca de 40.000 corantes e pigmentos totalizando 7.000 estruturas, cada uma com sua peculiaridade. Dentre esses, cerca de 10 mil são comercializados e aproximadamente 2,3 milhões de toneladas desses produtos são produzidas ao redor do mundo e cerca de 400 mil toneladas são relativas ao mercado brasileiro.

No ano de 2016, o Brasil foi responsável pela importação de 312 mil toneladas e na exportação foi o produtor de 125 mil toneladas de corantes. Sendo assim, pode-se considerar um mercado de grande importância para a economia do país. Entretanto, a maioria destes corantes artificiais podem ser considerados como compostos que trazem um risco muito alto ao meio ambiente devido à dificuldade de biodegradação comparado aos naturais, impactando de forma relevante o meio ambiente. Por isso, as grandes discussões estão voltadas a utilização de corantes naturais em vez de corantes artificiais. (ABIA, 2017; CARVALHO, 2014)

A busca por novas fontes de corantes naturais intensificou a descoberta de matéria-prima em potencial em diversos lugares. A utilização de plantas, desde suas raízes até seus frutos e folhas, foram o ponto central destas novas descobertas. Contudo, mesmo com a crescente demanda de corantes naturais, ainda assim, não foi suficiente para suprir a quantidade utilizada de produtos artificiais. Principalmente no que se refere a cor azul, que é de rara fonte natural. Em suma, praticamente todas as tonalidades de azul encontradas no mercado vem de origem sintética. (PIMENTEL, 1995)

Uma alternativa para a busca de corantes da tonalidade azul natural, se encontra no jenipapo, que é uma fruta que pertence à família Rubiaceae, e sua árvore é bastante conhecida como jenipapeiro, que tem em média 20 m de altura, tronco geralmente reto, copa grande arredondada e caducifolia, encontrada em diversos tipos de florestas em todo o território brasileiro, mas mais comumente em locais onde há várzeas úmidas ou encharcadas. (MARSARO, 2014)

Uma das problemáticas encontradas na manutenção da tonalidade azul extraída do jenipapo está relacionada com a luz incidente sobre o seu fruto. Sabe-se que, em apenas alguns dias em contato com a luz natural, são suficientes para que sua tonalidade seja perdida. (DJERASSI, 1961; SILVA, 1998)

Diante do exposto acima e da dificuldade das indústrias na obtenção e estabilização da tonalidade do corante azul, esta monografia tem por objetivo:

- Investigar a estabilidade da concentração de genipina sob incidência da luz fluorescente, infravermelha e ultravioleta.

E os objetivos específicos são:

- Estudar a estabilidade através de espectroscopia no UV visível;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 JENIPAPAPO E O JENIPAPEIRO (*Genipa americana L.*)

2.1.1 Características

O jenipapo é uma fruta de origem da América Central, é encontrado em muitas regiões tropicais de clima úmido, como por exemplo: Ásia e África e América do Sul. No Brasil, está presente em toda a região norte e nordeste, ainda mais em regiões litorâneas. Faz parte da família Rubiaceae, é tem um grande poder econômico, já que tem em suas propriedades, a utilização para uso medicinal e na produção de alimentos. Ele é uma baga globosa, tem que tamanho, coloração da casca e polpa bastante variável. (MOTA, 1945; LORENZI, 1992)

O jenipapo (Figura 1) na maior parte das ocasiões não é utilizado como se encontra na natureza. Por exemplo, um dos modos de seu consumo é quando o passamos na frigideira acompanhado de manteiga e depois adocicado com açúcar e canela. O fruto quando maduro presta-se para compotas, cristalizados, sorvetes e sucos; se colocado em mistura com álcool e processado, forma um saboroso licor; e, se feito à fermentação, obtém-se um vinho de gosto muito bom. (GOMES, 1982)

Figura 1 - Jenipapo inteiro e cortado ao meio



Fonte: ANDRADE (2003)

Em comum com as frutas da região tropical, o jenipapo perece rapidamente, estragando em pouquíssimos dias. Dependendo do modo da colheita e condições de armazenamento, a vida útil do fruto pode não passar de 1 semana. Segundo SILVA(1998) que estudou o corante obtido do jenipapo, através da extração com água, o corante não tendo o condicionamento correto pode não passar de 48 horas. Também existe uma grande dificuldade da sua colheita, pois como é uma árvore alta, espera-se os frutos caírem para então recolhê-los, assim gerando perdas das suas propriedades

mais rapidamente, resultando na diminuição da sua qualidade pós-colheita. (MANICA, 1998; SILVA, 1998)

O Jenipapeiro (Figura 2) é uma árvore elegante, em sua predominância reta, tem até 14m de altura e cerca de 60 cm de diâmetro, tem uma copa de cerca de 75 cm e em formato redondo, os ramos são bastante numerosos, e muito fortes. Possuem casca lisa e um pouco espessa, predominam as cores cinza e esverdeada. (CORRÊA, 1969)

Figura 2 - O jenipapeiro



Fonte: CAVALCANTE(1991)

2.1.2 Informações Nutricionais e Utilização

É uma fruta rica em ferro, vitaminas B1, B2, B5 e C, possui cálcio (Tabela 1) e hidratos de carbono em sua estrutura, o jenipapo é utilizado em vários mercados, por exemplo, na indústria cosmética para a formação de produtos que se utilizam na pele e cabelo. Tem grande valor medicinal, sendo utilizado como analgésico, diurético, antimalárico e antipirético. (RENHE, 2008)

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

Informação	Valores
Valor calórico	113 kcal
Lipídeos Totais	0,3 g
Proteína	5,2 g
Carboidratos	25,70 g
Fibra	9,4 g
Cálcio	40,0 mg
Fósforo	58,0 mg
Vitamina C	33,0 mg
Vitamina A	30,0 g
Vitamina B1	24,0 mg

Fonte: SOUZA(2007)

A madeira obtida do jenipapeiro é utilizada em construções civis, marcenaria, produção de móveis, cabos de ferramentas e para carpintaria em geral. A casca é muito utilizada para o acabamento de produtos que tem couro por ter alto grau de taninos. (RAGUSA-NETTO, 2006)

O jenipapeiro é uma árvore de clima predominante tropical, no qual não há qualquer restrição a grandes temperaturas, porém não é recomendado seu plantio em áreas em que há inverno ou geadas bruscas, porém há alguns relatos que ela sobrevive por algum tempo em climas mais frios, mas não recomenda-se, pois os frutos não apresentam boa qualidade nessas localidades. (RAGUSA-NETTO, 2006; POPENOE,1974)

2.1.3 O Corante Azul do Jenipapo

O jenipapo é um fruto que produz um corante de cor azul intenso (Figura 3), que através da diluição, pode-se obter tonalidades de azuis menos intensos. Tal corante só pode ser obtido quando o fruto está na fase verde e é formado pela ação do componente chamado genipina em reação com aminas primárias, que após o amadurecimento, muda a coloração para um amarelado. (FRANCIS, 1993; SUÁREZ, 2017)

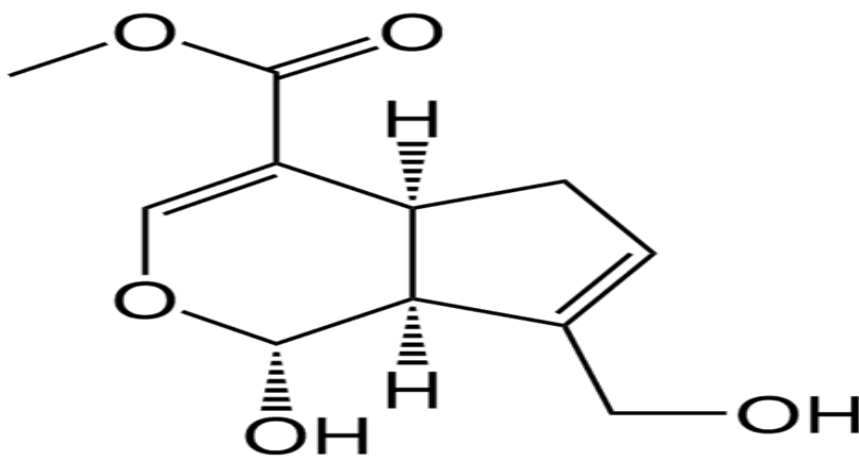
Figura 3 - Jenipapo em fase verde apresentando coloração azul



Fonte: LIM (2007)

A genipina (Figura 4) é uma substância de origem orgânica, que pertence à classe dos lipídeos e é comumente chamada como a aglicona do geniposídeo. Há três vias principais para a sua obtenção: extração por solvente, ultrassom e utilização de ações enzimáticas. Elas podem ser feitas de forma isolada ou em conjunto para se obter um maior rendimento. (ARAÚJO, 2004; RAMOS-DE-LA-PEÑA, 2013)

Figura 4 - Estrutura da genipina



Fonte: BEPPU(1999)

2.2 CORANTES

2.2.1 Corantes e sua Importância

Uma das formas de atração do consumidor na compra por todo e qualquer alimento é a sua coloração. Como diz o ditado popular, o que os olhos não veem o coração não sente. A coloração desperta a atenção do cliente sobre o seu sabor. Por exemplo, a carne quanto mais vermelha for a coloração, mais chamará atenção e conseqüentemente, quando a cor do produto não é atrativa o cliente perde o desejo pela compra. (HENDRY, 1996)

Não há uma data certa para quando a humanidade começou a utilizar corantes, mas estima-se que há 5000 mil anos atrás já se utilizava deste artifício para a alimentação, e os precursores desta técnica, foram os egípcios, que tinham o hábito de utilizar corantes em seu cabelo e pele. (GIRI, 1991)

Os corantes alimentícios (Figura 5), comumente chamados de aditivos alimentares, são definidos como sendo substâncias que dão a característica ou restaura a coloração de um alimento. Segundo a SVS/MS, 540/97, item 1.2, aditivo é uma substância adicionada a qualquer alimento com o objetivo de transformar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação, sem o propósito de nutrir. (ANVISA, 1997)

Figura 5 – Corantes e suas variedades.



Fonte: SENNA(2012)

Na estrutura dos corantes, existem 2 componentes imprescindíveis, que são os cromóforos que tem a responsabilidade da coloração e auxocromos que são compostos que ajudam na fixação da estrutura do corante no produto. Existem alguns grupos auxocromos, como por exemplo etila, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo que ajudam a intensificar suas cores. (SUARÉZ, 2017)

Pelo lado nutritivo, a utilização dos corantes não se faz tão necessária já que tem por função apenas deixar os alimentos coloridos, tornando os produtos industrializados com uma aparência idêntica a dos produtos naturais, ou seja, mais atrativo aos olhos do consumidor. Seu uso exclusivamente estético, é primordialmente justificado por motivos comerciais. (COSENTINO, 2005; CUNHA, 2008)

2.2.2 Corantes Artificiais

William Henry Perkin, no ano de 1856, foi o primeiro químico a sintetizar um corante o qual deram o nome de malva. Ele não tinha à disposição um laboratório profissional, apenas um espaço caseiro, no qual a partir do estudo da oxidação da fenilamina, comumente chamada de anilina com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Observou-se que, após fazer a reação estudada e descartar os produtos da reação, ocorria o aparecimento de uma coloração vermelha. Ele então refez fez a reação, sem mudar os parâmetros utilizados e obteve novamente o corante, o qual chamou de Púrpura de Tiro e que, após algum tempo passou a ser denominado pelos franceses de Mauve (NETTO, 2009).

Hoje em dia, existem diversas discussões sobre estes corantes comumente chamados de artificiais, dado que alguns corantes artificiais geram o desencadeamento de hipersensibilidade em algumas pessoas. E um dos principais corantes é a tartrazina (amarelo), que está presente em inúmeros alimentos e tem uma estrutura química bastante parecida aos benzoatos, salicilatos e indometacina, que ocasiona ataques de alergias cruzadas entre fármacos. (PIMENTEL, 1995)

No mercado atual, os corantes sintéticos ainda são de grande utilização, porém hoje há uma grande busca pela substituição pelos de origem natural. Isso se dá pela cultura que se emprega hoje, pela busca de retirar mais do nosso cotidiano alimentos que passam por inúmeros processos industrializados, pois estudos indicam que o aumento de diversas doenças é por causa da alimentação pouco saudável que se tem hoje. (COSTA, 2010)

2.2.3 Corantes Naturais

Denomina-se corante natural como uma substância com coloração característica, obtida através de processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima de origem vegetal ou animal. Tal composto tem que ser solúvel no líquido no qual será mergulhado o objeto que se deseja colorir. (ARAÚJO, 2005)

Atualmente as grandes e pequenas indústrias começaram a substituir a grande variedade de corantes artificiais pelos naturais, que abrange desde alimentos a produtos farmacêuticos. Isso sem contar que a criação de pigmentos naturais, tem potencial infinito, e isso é uma exigência do consumidor atual. (CARVALHO, 1996).

Os corantes naturais derivados da flora e fauna são mais seguros porque são atóxicos, não carcinogênicos e biodegradáveis. Como a tendência em todo mundo está se direcionando no sentido da utilização de “commodities” ecologicamente amigáveis e biodegradáveis, a demanda por corantes naturais está aumentando dia a dia (ALI, S.; HUSSAIN, T.; NAWAZ, R., 2009).

No Brasil, os corantes de origem natural têm grande ligação com a história, o nome Brasil foi utilizado em homenagem da madeira de Pau-brasil, que foi uma das maiores fontes de corante avermelhado no século XVI. A utilização dessa madeira foi importante durante muito tempo, muito em função do mercado de especiarias que os portugueses utilizavam, no qual o maior mercado era a Europa, para utilização para coloração de tecidos e comidas. (ROSSI, 2008)

Dos corantes naturais (Figura 6) utilizados em processos hoje, se destacam os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalaínas. Estima-se que aproximadamente 70% dos corantes naturais que estão presentes na indústria alimentícia e pouco mais de 50% dos ingredientes naturais que tem essa tarefa tem alguma ligação com derivados do urucum. Os pigmentos do urucum são obtidos principalmente de cis-bixina (alfa-bixina), um éster monometílico do ácido dicarboxílico alfa-norbixina. (MENDONÇA, 2011)

Figura 6 - Exemplos de corantes



Fonte: FARINA(2009)

2.2.4 Corantes de Coloração Azul

Uma das maiores problemáticas da indústria de alimentos é achar uma fonte natural do corante azulado. Por isso, a maioria dos corantes da tonalidade azul utilizados são de origem sintética. Até mesmo outras tonalidades como o violeta e roxo, utiliza a tonalidade azul para dar origem a essas cores. Desta forma, verifica-se a importância de buscar fontes naturais da tonalidade azul, de forma a não ser tóxico e que seja seguro como alimento. (CASTRO, 2005)

Os corantes mais utilizados nas indústrias alimentícias são: azul de indigotina, azul patente v, azul brilhante FCF. Um exemplo da obtenção deste corante por via natural, é pela extração por solvente das sementes e polpa de jenipapo. No entanto, até o momento poucos estudos sobre a viabilidade ou novas técnicas foram realizados na obtenção de corantes naturais que possam substituir os artificiais. A maior dificuldade é atribuída a falta de informação sobre a estabilização dos corantes nos estudos já realizados. (LEDERER, 1990; CONSTANT, 2012)

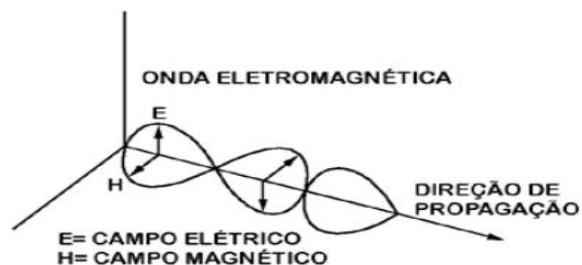
2.3 A LUZ COMO AGENTE DEGRADANTE

Os produtos naturais se deterioram de forma natural com o tempo, porém existem fatores que aceleram este processo, alguns exemplos são compostos ácidos ou básicos dependendo do material, oxigênio e a luz. A luz em muitas reações é utilizada como um agente catalisador, pois acelera alguns tipos de reações como por exemplo pelo aumento de temperatura, fazendo com que as moléculas se agitem mais rapidamente. Todavia, em outras reações a luz acaba gerando a degradação de estruturas. (HERBST, 1997). Em relação aos corantes naturais, a luz na maioria dos casos tem ação deteriorativa, pois, ela acaba por começar reações através de ação fotoquímica, ocasionando a perda da cor natural dos corantes. O processo em que a luz é o agente deteriorador das características dos produtos naturais ou sintéticos, se chama fotodegradação. (AGNELLI, 2000)

2.3.1 As Propriedades da Luz

A luz é uma propriedade visual, pode ser conceituada como energia radiante, a sua expansão se dá através de ondas eletromagnéticas, temos como exemplo as ondas de rádio, TV, raios infravermelhos, raios ultravioleta, raios gama etc. Tendo este comportamento eletromagnético, ela é formada pela junção de dois campos, o elétrico e outro magnético (Figura 7), que são perpendiculares entre eles e à direção de propagação da onda. (MUELLER, 1968)

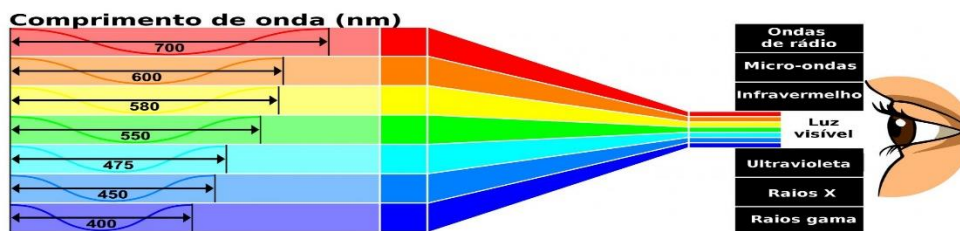
Figura 7 - Representação do comportamento da luz



Fonte: HALLIDAY(2009)

A distância que a luz percorre durante um período se chama comprimento de onda da luz(λ) e a unidade dela no Sistema Internacional (SI) é o metro (m). O ser humano consegue ver apenas uma pequena parte desses comprimentos de onda, mais especificamente entre 400 e 700 nanômetros (Figura 8), que é onde a luz visível está presente, como apresentado na figura 8:

Figura 8 - Comprimento da luz visível



Fonte: GIANCOLI(2005)

2.3.2 Cinética da Reação de Degradação

Cinética é um termo que se relaciona a palavra movimento, quando estamos falando de cinética de reação, esse termo tem o significado de mudança de concentração, onde o movimento é imperceptível. Logo, a cinética nada mais é que a descrição da variação de concentração em determinado tempo, dado que há uma reação. (AKSU, 2001)

A cinética química estuda a caracterização das variáveis que influenciam a velocidade de uma reação. Seu estudo é de profundo interesse para diversas áreas, pois os materiais que se utilizam em uma indústria de processos, seguem algumas leis, e conhecendo-as, se torna mais fácil de saber quais equipamentos se adequam ao processo a ser utilizado. (KOTZ; TREICHEL, 1998)

A velocidade de reação é dada em função da variação da concentração de um composto em uma parcela de tempo, mediante a equação 1:

$$\text{Velocidade} = \frac{-d[A]}{dt} \quad (01)$$

Onde A é concentração do reagente que mudou em relação a um tempo t. (CASTELLAN, 1986)

A constante de velocidade é a grandeza que quantifica a velocidade de uma dada reação, em condições específicas. Ela também pode ser definida como a variação de concentração de um reagente ou produto, na qual todas as substâncias envolvidas na reação estão em concentrações unitárias, logo pode ser vista pelo lado matemático, como a equação 2:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(a, b, c \dots) \quad (02)$$

Onde k é a constante da velocidade e a, b e c são as concentrações dos reagentes A, B, C, ... no tempo dado t. (KOTZ; TREICHEL, 1998)

A quantificação da velocidade de reação é dada como a quantidade de moles de um reagente que após a reação desapareceram em um determinado tempo e volume. Ela é uma

variável intensiva, função de vários parâmetros, como por exemplo, temperatura, pressão, tipo de catalisador, e pode-se usar a representação $-r_a$, e a simbologia mais apropriada para a sua apresentação é:

$$-r_a = k.C_a^n \quad (03)$$

Onde r_a é a velocidade, C é a concentração do reagente e n é a ordem de reação.

A ordem de reação é uma variável que tem a possibilidade de ser calculada sem saber o mecanismo de reação, apenas ajustando os valores obtidos experimentalmente com a equação de velocidade que ela melhor se encaixar. Em casos em que há varios tipos de substâncias, a ordem de reação global é igual a soma da ordem de reação individual de cada componente envolvido. (SEADER, 2006)

Há três formas para que um composto químico perca a sua essência, que são: a decomposição que ocorre quando sua estrutura é quebrada em átomos ou partículas ainda menores, a combinação, que acontece quando se combinam uma ou mais moléculas e a isomerização que ocorre quando há um rearranjo espacial da estrutura da substância. (FOSSATTI, 2005)

Hoje se sabe que a luz natural ou artificial, é um grande agente catalisador em grande parte das reações degradativas, e a sua influência depende em grande parte da estrutura molecular do componente sob o qual ela age. Existem alguns tipos de reações induzidas pela luz, são elas reações fotosintetizadas, em que a luz não altera significativamente a estrutura e as reações fotoinduzidas em que a luz cria espécies reativas, criando novas reações. (MOOSA, 2005)

2.4 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

O estudo da fotodegradação de corantes já é um centro de pesquisa há algum tempo e seu conhecimento é de suma importância para diversas áreas. No tratamento de efluentes por exemplo, sabe-se que a degradação do amarelo caramelo e do azul de indigotina se torna mais efetiva, através de técnicas utilizando a luz UV com o auxilio de peróxido de oxigênio, a união dos dois agentes favorece a formação de radicais OH, que iniciam reações de oxidação, assim quebrando as moléculas do corante e ajudando na redução de matéria orgânica que se liga ao efluente. (GARCIA, 2009; KLEIN, 2011)

O estudo da fotodegradação com o auxilio de lâmpadas de mercúrio de alguns corantes, como o amarelo crepúsculo também obteve resultados satisfatórios, tanto alterando o pH, como o mantendo em soluções consideradas normais. Obteve-se este resultados através do estudo da

absorbância em relação ao tempo, e viu-se que a partir de 120 minutos as soluções perdiam cerca de 70-90% de sua coloração característica, o que indica que pode ser um bom método para a retirada do corante de produtos, assim não gerando efluentes de alta dificuldade de tratamento. (SÁ, 2013)

O estudo da degradação por ação de temperatura e tempo do corante de urucum, com o auxílio de espectro de luz, após serem feitas diluições de 0,2mL do corante para 100 mL de água, chegou a resultados que mostram que com o aumento da temperatura, as reações se tornam menos dependentes do tempo, perdendo mais rapidamente a cor a partir de 90°C e também diminuindo o teor de sal de norbixina. Verificou-se que a velocidade de degradação da cor, duplicava a cada acréscimo de 10°C. (FERREIRA, 1999)

O betacaroteno que é um corante natural foi estudado, para saber como reagiria a sob a influência de oxigênio, água e temperatura. Como ele é altamente influenciado pelo oxigênio, um dos primeiros parâmetros a serem modificados foi a concentração de O₂. E na sua ausência, resultou em apenas na perda de 12% da coloração dele e que a presença de compostos metálicos aumenta a descoloração da substância. (GURAK, 2011)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO E PROCEDÊNCIA

A matéria prima estudada neste trabalho, trata-se de sementes e polpa de jenipapo (*Genipa americana L.*), as quais são oriundas da Feira do Produtor, sediada na zona leste do município de Manaus. Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório LEQ 2, do curso de Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas.

As propriedades química e física da semente e polpa de jenipapo estudada no estado do Amazonas, presentes na Tabela 2.

Tabela 2 -Propriedade Química e Física de Sementes de Jenipapo

Propriedade(unidade)	Valor médio ± erro padrão
Umidade (%)	11 ± 0,07
Lipídeos Totais (%)	0,3 ± 0,001
Proteína (%)	5 ± 0,05
Carboidratos (%)	25 ± 6,25
Cinzas (%)	1,1 ± 0,08
Diâmetro (mm)	4,658 ± 0,021
Massa específica (g/cm ³)	1,895 ± 0,007 mg
Esfericidade (adm)	0,874 ± 0,012
Calor específico (J/g°C)	1,778 ± 0,091
Porosidade do leito (adm)	0,56 ± 0,085

Fonte: (HAMACEK et al, 2013)

3.2 BENEFICIAMENTO

O fruto do jenipapo obtido na feira do produtor, foi levado ao laboratório sem qualquer pré-processamento. Na sequência, foi realizado o descachopamento (remoção das sementes e polpa do jenipapo) e aeração ao ar livre por 10 a 15 minutos. Em seguida, as sementes e polpa foram colocadas em sacos de 2 kg de papel Kraft, envolvidas em sacos plásticos e armazenadas em freezer a -5°C e 85% de umidade relativa.

3.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

O material mantido em freezer, foi colocado à temperatura ambiente por 15 minutos e retiradas amostras de 60g para a determinação de umidade, os quais foram realizados em duplicata. Na Figura 9 estão representadas as amostras antes e depois da passagem pela estufa.

Figura 9 – Amostras analisadas antes e depois da estufa.



Fonte: Própria (2021)

A determinação da massa de sólido seco, necessária ao cálculo do conteúdo de umidade, foi realizada pelo método padrão de estufa de circulação forçada a 105°C por 24h. A estufa é da marca Tecnal modelo TE 394/2 (Figura 10), com circulação de ar no sentido horizontal com duas bandejas. Suas dimensões externas eram 800 mm de largura por 780 mm de profundidade por 1160 mm de altura, apresentando volume interno de 220 L. As bandejas medem 770 mm por 780 mm, distando 130 mm entre si. Equipada com um motor de ¼ CV operando a 220 V e 1500 W de potência. O controle de temperatura é digital com sistema PID e a precisão do controle é de ± 1 °C, com uniformidade de operação ± 4 °C (TECNAL, 2018).

Figura 10 - Estufa marca Tecnal modelo TE 394/2.



Fonte: Própria

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DEGRADAÇÃO

O procedimento experimental de degradação, consistiu inicialmente na pesagem de 60g de amostras de jenipapo resfriadas à temperatura ambiente por 15 minutos, as quais foram colocadas posteriormente na câmara de degradação e submetidas à incidência de radiação infravermelha, ultravioleta e fluorescente. As características dessas fontes radiantes, estão apresentadas na Tabela 3.

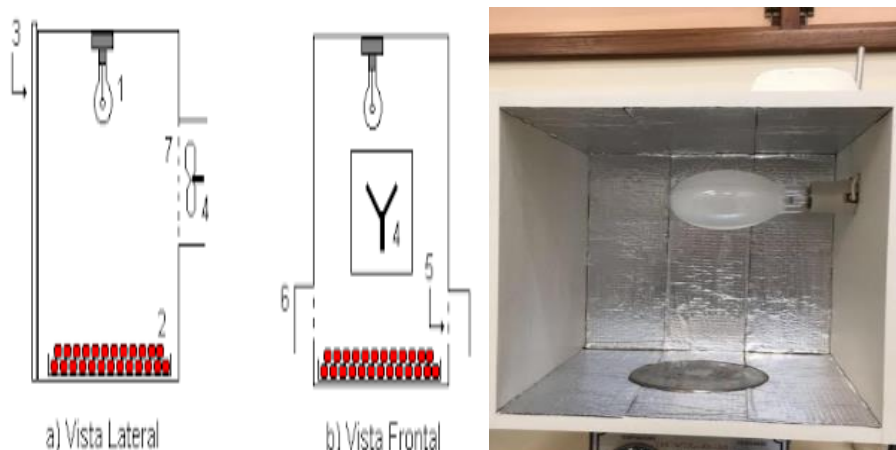
Tabela 3 - Característica da câmara de fotodegradação

Luz	Potência (W)	Intensidade Luminosa (lux)	Exaustão	H (cm)
IV	250	8050	Não	27
Fluores.	20	585	Não	27
UV	15	170	Não	26

Fonte: Própria

A câmara utilizada para o estudo de fotodegradação (Figura 11), consiste de uma câmara de madeira com dimensões internas de 38x28x46 cm, existindo em cada lateral três orifícios de 3 cm de diâmetro e protegidos da luminosidade externa por calhas, com a finalidade de promover a circulação de ar. Além disso, contém uma abertura na fase traseira de 25x25 cm provida de um exaustor, ficando a fonte luminosa na parte interna e superior da câmara.

Figura 11 – Câmara de Fotodegradação (ilustrativa e real)



Fonte: (SANTOS, 2001)

Para investigar a influência da: luz incidente (fluorescente, infravermelho e ultravioleta), tempo de incidência (24 e 48 horas) e o pH da solução extratora (5 e 7), na estabilidade da concentração de genipina foram estabelecidos três planejamentos 2^3 realizados em duplicata. A matriz dos planejamentos, estão demonstrados nas Tabela 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4 -Planejamento experimental 1

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada
1	1	5	24	IV
2	1	7	48	IV
3	1	5	24	UV
4	1	7	48	UV
5	1	7	48	IV
6	1	7	24	IV
7	1	5	48	UV
8	1	5	24	UV
9	2	7	24	UV
10	2	5	24	IV
11	2	7	48	IV
12	2	7	48	UV
13	2	5	48	IV
14	2	5	24	IV
15	2	7	24	UV
16	2	5	48	UV

Fonte: Própria (2021)

Tabela 5 -Planejamento experimental 2

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada
1	1	7	24	IV
2	1	5	48	Flu
3	1	5	24	Flu
4	1	5	48	Flu
5	1	7	48	IV
6	1	7	24	IV
7	1	7	48	Flu
8	1	5	24	IV
9	2	7	24	Flu
10	2	5	24	IV
11	2	5	48	IV
12	2	7	48	Flu
13	2	7	48	IV
14	2	5	24	IV
15	2	7	24	Flu
16	2	5	48	Flu

Fonte: Própria (2021)

Tabela 6 -Planejamento experimental 3

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada
1	1	7	24	UV
2	1	5	48	Flu
3	1	5	24	UV
4	1	5	48	Flu
5	1	7	48	UV
6	1	7	24	Flu
7	1	7	48	Flu
8	1	5	24	UV
9	2	7	24	Flu
10	2	5	24	UV
11	2	5	48	UV
12	2	7	48	Flu
13	2	7	48	UV
14	2	5	24	UV
15	2	7	24	Flu
16	2	5	48	Flu

Fonte: Própria (2021)

3.5 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE GENIPINA

A determinação do teor de genipina foi feita, nas amostras antes e após estudo na câmara de fotodegradação, pelo método do etanol com pH. Primeiramente, 60 g dessas amostras foram colocadas em placas de Petri e transferidas para béqueres de 1L cada. Posteriormente, foi adicionada 500mL de solução de etanol 70%. Logo em seguida, foram utilizados cerca de 10 a 12 mL solução de NaOH(90%), com o auxílio do Phmetro digital, para ajuste do pH da solução extratora em 5,0; 6,0; 7,0. Além disso, foram realizados testes com soluções tampões: 4,0 e 7,0 para calibração, sendo aceito uma variação de até 0,1.

Alíquotas de 2mL da solução extratora em diferentes pH, foram transferidas para balões de 1L, através de uma pipeta graduada, e avolumadas até o menisco. Em seguida, foram retiradas alíquotas de 2mL desses balões, para leitura da absorbância, Ab , em cubeta de 1cm de percurso óptico, levando-se em conta o volume inicial do extrato e todas as diluições efetuadas, para que a leitura da absorbância fosse realizada no intervalo de 0 a 1. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 720nm.

A concentração de genipina em percentagem em base seca, lida em espectrofotômetro, foi estimada pela Equação 4: (PINO, 2005)

$$B_i = \frac{AbfV}{msE} \quad (4)$$

Na qual Abf é a absorbância, V é volume inicial do extrato (1000mL), E é coeficiente específico de extinção (347,3), $adim$ e ms é a massa da amostra seca(g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 UMIDADE INICIAL DA POLPA DE JENIPAPO

Na Tabela 7, estão os valores encontrados da umidade inicial da polpa de jenipapo, os quais se encontram dentro dos valores estabelecidos de 11 a 13%, segundo HAMACEK(2013).

Tabela 7 – Resultados da determinação da umidade da polpa.

Amostras	Peso inicial(g)	Peso Final(g)	Umidade(%)
1	60,2346	52,7693	12,89
2	60,2154	52,5499	12,61
3	60,1454	52,4888	12,55
4	60,2156	52,5501	12,69
5	60,5456	52,8381	12,91
Média	-	-	12,73±0,1214

Fonte: Própria (2021)

4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GENIPINA

Os resultados obtidos, da concentração inicial de genipina, também estão dentro dos padrões estabelecidos, de acordo com BELLÉ (2017), e estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações iniciais de genipina.

Amostra	pH	Absorbância	Massa seca(g)	Concentração de Genipina(ml/g)
1	5,02	0,188	52,3654	0,0103
2	7,05	0,189	52,3215	0,0104
3	5,01	0,191	52,3645	0,0105
4	7,06	0,191	52,6548	0,0105
5	5,02	0,193	52,1545	0,0106
6	7,06	0,191	52,3648	0,0105
7	5,04	0,192	52,3679	0,0105
8	7,04	0,191	52,6849	0,0104
9	5,06	0,191	52,4412	0,0104

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE GENIPINA

Os resultados das concentrações de genipina dos planejamentos estão nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente.

Tabela 9 -Resultados do Planejamento experimental 1.

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada	Concentração de genipina(g/ml)
1	1	5	24	IV	0,0092
2	1	7	48	IV	0,0084
3	1	5	24	UV	0,0076
4	1	7	48	UV	0,0068
5	1	7	48	IV	0,0084
6	1	7	24	IV	0,0093
7	1	5	48	UV	0,0068
8	1	5	24	UV	0,0067
9	2	7	24	UV	0,0078
10	2	5	24	IV	0,0092
11	2	7	48	IV	0,0084
12	2	7	48	UV	0,0068
13	2	5	48	IV	0,0083
14	2	5	24	IV	0,0093
15	2	7	24	UV	0,0078
16	2	5	48	UV	0,0067

Fonte: Própria (2021)

Tabela 10 -Resultados do planejamento experimental 2.

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada	Concentração de genipina(g/ml)
1	1	7	24	IV	0,0093
2	1	5	48	Flu	0,0069
3	1	5	24	Flu	0,0075
4	1	5	48	Flu	0,0068
5	1	7	48	IV	0,0084
6	1	7	24	IV	0,0093
7	1	7	48	Flu	0,0068
8	1	5	24	IV	00092
9	2	7	24	Flu	0,0074
10	2	5	24	IV	0,0092
11	2	5	48	IV	0,0083
12	2	7	48	Flu	0,0068
13	2	7	48	IV	0,0084
14	2	5	24	IV	0,0092
15	2	7	24	Flu	0,0073
16	2	5	48	Flu	0,0069

Fonte: Própria (2021)

Tabela 11 – Resultados do planejamento experimental 3

Experimento	Replicata	pH	Tempo(h)	Lâmpada	Concentração de genipina(g/ml)
1	1	7	24	UV	0,0077
2	1	5	48	Flu	0,0069
3	1	5	24	UV	0,0076
4	1	5	48	Flu	0,0068
5	1	7	48	UV	0,0068
6	1	7	24	Flu	0,0074
7	1	7	48	Flu	0,0068
8	1	5	24	UV	0,0075
9	2	7	24	Flu	0,0073
10	2	5	24	UV	0,0076
11	2	5	48	UV	0,0068
12	2	7	48	Flu	0,0068
13	2	7	48	UV	0,0068
14	2	5	24	UV	0,0076
15	2	7	24	Flu	0,0074
16	2	5	48	Flu	0,0069

Fonte: Própria (2021)

4.4 ANÁLISE DOS DADOS

Após os experimentos realizou-se uma análise estatística com o programa Statistica 13.5, com a finalidade de observar como as variáveis do estudo se comportaram e como resultado para a tabela 9 que fazia avaliação das lâmpadas infravermelha e ultravioleta, obtivemos a Tabela 12.

Tabela 12 – Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina 1.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste f	Probabilidade
Tempo (1)	0,000002	1	0,000002	324,00	0,035
pH (2)	0,000000	1	0,000000	4,00	0,295
Lâmpada(3)	0,000005	1	0,000005	961,00	0,021
(1) e (2)	0,000000	1	0,000000	1,00	0,5
(1) e(3)	0,000000	1	0,000000	1,00	1,00
(2) e (3)	0,000000	1	0,000000	0,0	1,00
Erro	0,000000	1	0,000000	0,0	-
Total	0,000006	7	-		

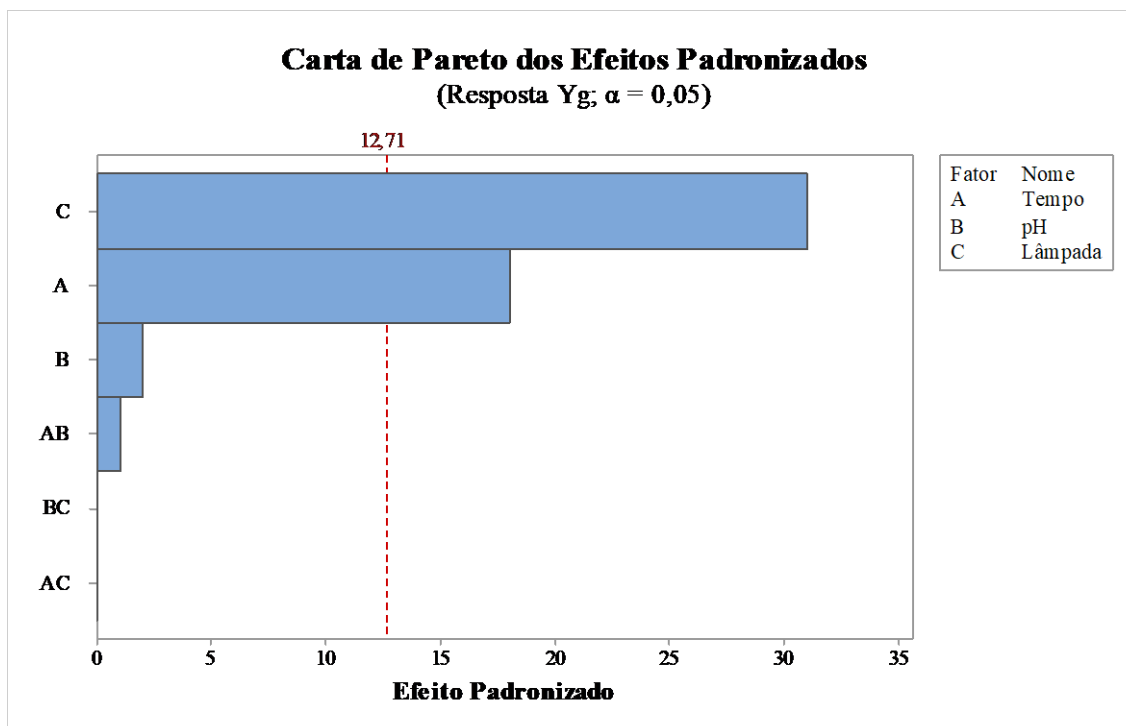
Fonte: Própria (2021)

O p-valor é uma das variáveis da estatística que nos mostra a influencia da resposta obtida com o efeito conjunto. Neste trabalho a resposta que procuramos é a concentração e para um nível de confiança de 95% o valor de p deve ser menor que 0,05 como vimos em alguns valores (5) na tabela 12. A partir disso podemos notar a grande influência na concentração da genipina envolvendo as variáveis (1) Tempo e (3) Lâmpada e que o pH(2) não teve influência na concentração. A análise estatística do software possibilitou a criação de um modelo de regressão que expressa a concentração de genipina em função das variáveis tempo, pH e Lâmpada e assim obtivemos a equação 5 tendo sido obtido coeficiente de correlação de 0,99842.

$$\text{Concentração} = 0,008625 - 0,00025\text{Tempo} - 0,000775\text{Lâmpada}$$

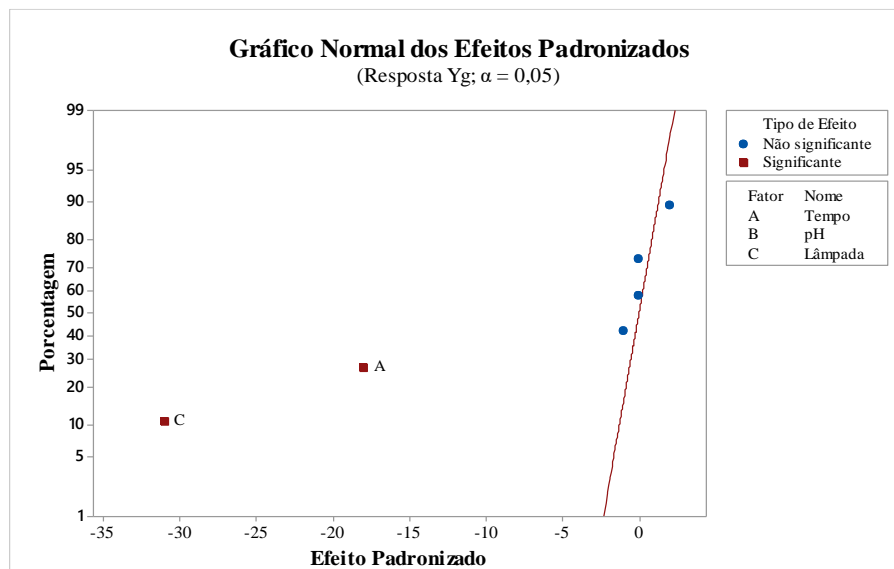
Corroborando com as afirmações anteriores temos as figuras 12 e 13, logo abaixo.

Figura 12 – Gráfico de Pareto 1



Fonte: Própria (2021)

Figura 13 – Gráfico dos efeitos 1

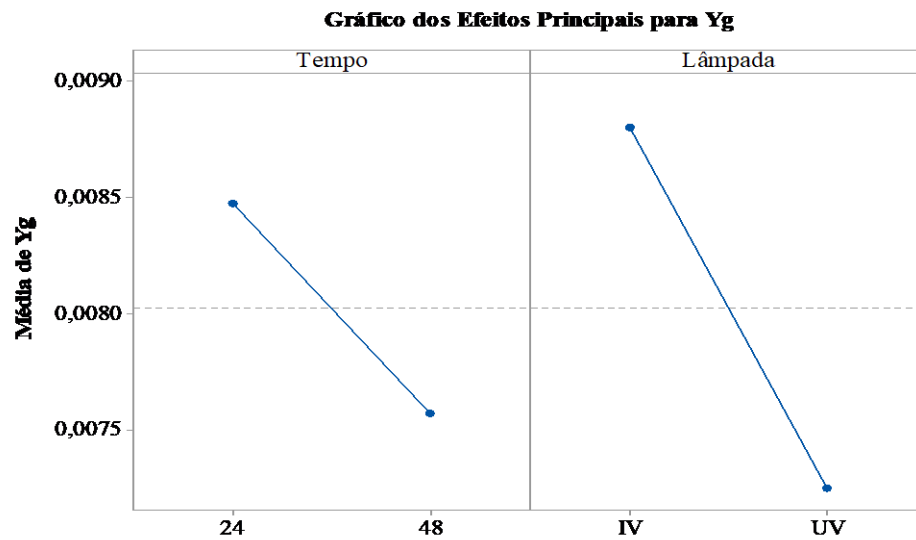


Fonte: Própria (2021)

Na figura 12, o gráfico de Pareto nos deixa evidente como a variável Tempo e Lâmpada foram significativas para a mudança de concentração de genipina nos ensaios de fotodegradação e a figura 13 nos mostra que a variável pH, não teve influência significativa ao nível de 95% de confiabilidade.

Comparando as duas lâmpadas utilizadas neste ensaio, obteve-se as seguintes informações, contidas na figura 14.

Figura 14 – Estudo dos efeitos 1.



Fonte: Própria (2021)

Temos que a concentração de genipina para a lâmpada infravermelha se manteve mais próxima da concentração inicial, logo a ultravioleta teve uma perda de concentração maior. Em relação ao tempo, a diminuição da concentração de genipina é padrão devido ao tempo de exposição direta a luz. Porém a diferença entre as concentrações encontradas para as lâmpadas se deve ao fato da lâmpada ultravioleta, gerar mais calor que a infravermelha, o que ocasiona a degradação mais rápida de ligações sensíveis a luz, como explicado por AGNELLI (2000).

Para o planejamento experimental da tabela 10, que avaliava as lâmpadas fluorescente e infravermelha, obtivemos a tabela 13 para o estudo da variância dos resultados obtidos.

Tabela 13 – Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina 2.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste f	Probabilidade
Tempo (1)	0,000001	1	0,000001	3528,36	0,002
pH (2)	0,000000	1	0,000000	1,00	0,423
Lâmpada (3)	0,000005	1	0,000005	16320,76	0,023
(1) e (2)	0,000000	1	0,000000	1,00	0,125
(1) e (3)	0,000000	1	0,000000	158,76	0,010
(2) e (3)	0,000000	1	0,000000	49	0,021
Erro	0,000000	1	0,000000	0,0	-
Total	0,000006	7	-	-	-

Fonte: Própria (2021)

A partir das informações acima podemos analisar que algumas variáveis tiveram influência significativa na concentração de genipina a nível de 95% de confiança, tais como a variável Lâmpada(3) teve a maior influência, a variável Tempo e também a sinergia entre Tempo(1) e Lâmpada(3), como também a interação de pH(2) e Lâmpada(3), isso nos mostra uma diferença em comparação ao primeiro planejamento, já que no primeiro o pH não mostrou influência mesmo em sinergia com as outras variáveis após essa análise o software gerou um modelo de regressão para a concentração de genipina em função das variáveis tempo, pH e Lâmpada e assim obtivemos a equação 6 tendo sido obtido coeficiente de correlação de 0,99742.

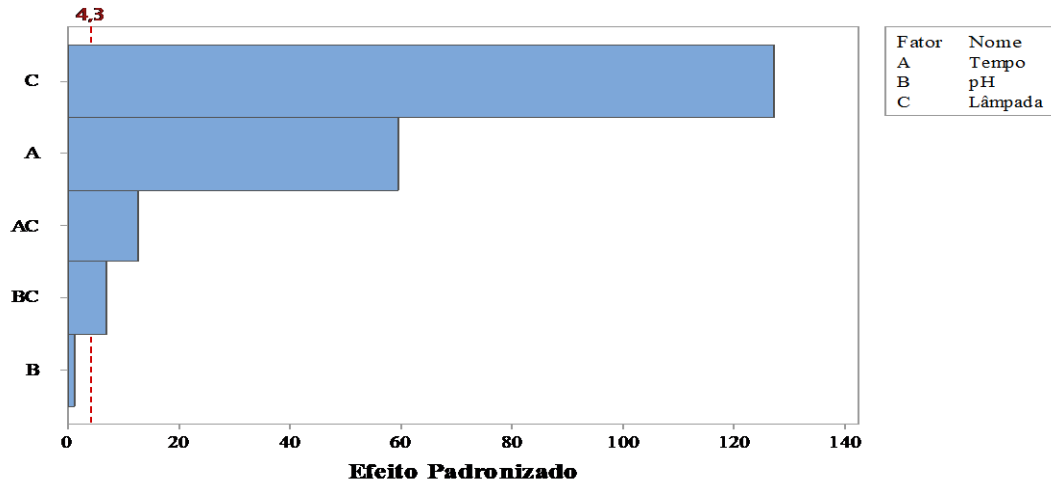
(6)

$$\text{Concentração} = 0,0098080 - 0,00031\text{Tempo} + 0,000770\text{Lâmpada} - 0,000007\text{Tempo} \\ * \text{Lâmpada} + 0,000044\text{pH} * \text{Lâmpada}$$

Confirmando as informações retiradas da tabela 13 temos as Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Gráfico de Pareto 2

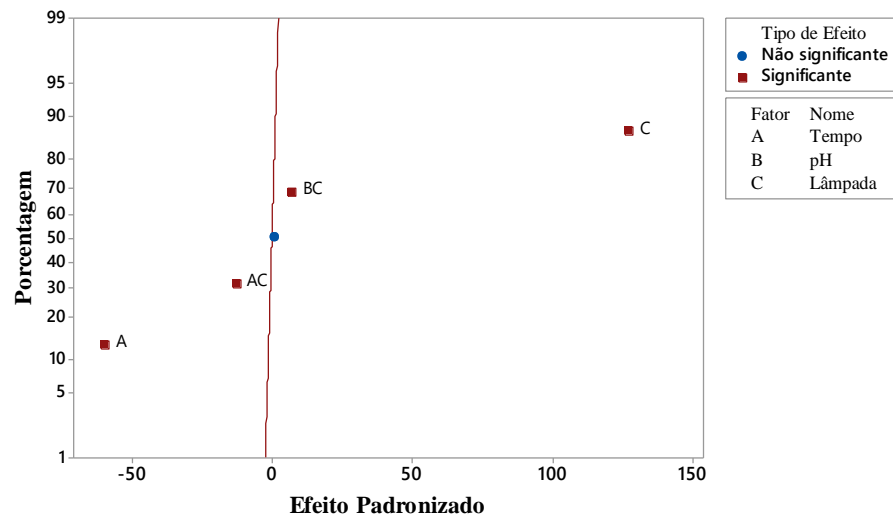
Carta de Pareto dos Efeitos Padronizados
(Resposta Yg; $\alpha = 0,05$)



Fonte: Própria (2021)

Figura 16 - Gráfico de efeitos 2

Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados
(Resposta Yg; $\alpha = 0,05$)



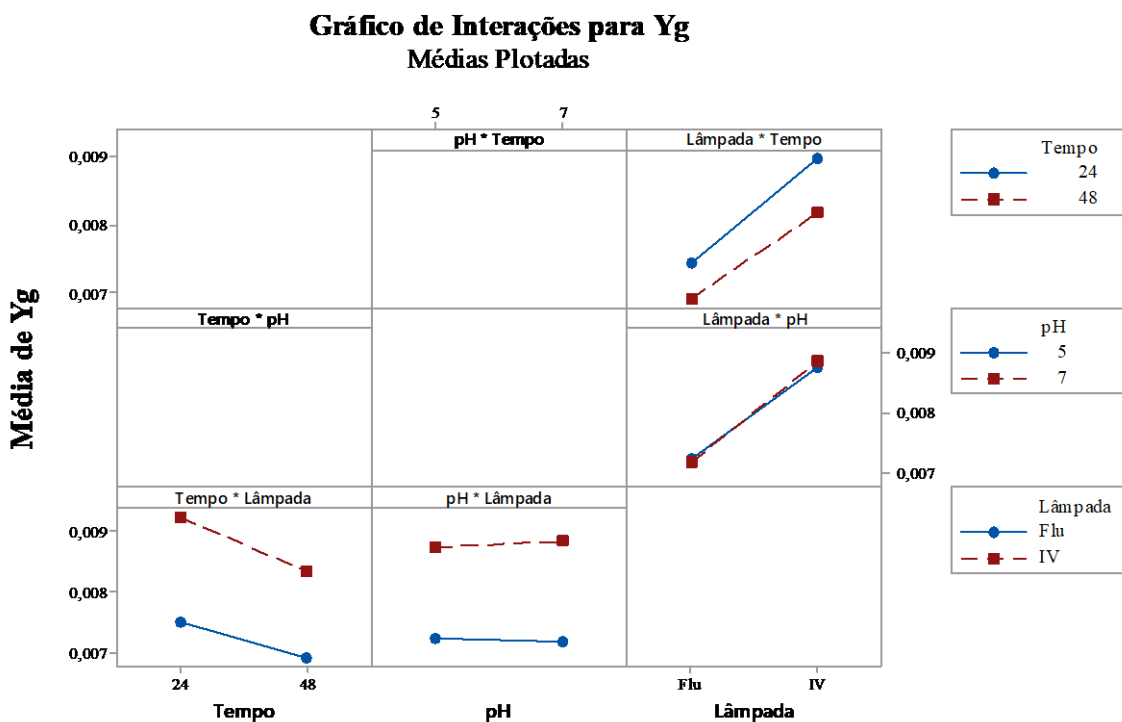
Fonte: Própria (2021)

Neste segundo planejamento foi visto na tabela 13 que as variáveis não apenas isoladas, mas como também em sinergia influenciaram na concentração de genipina, e no gráfico de Pareto 2, vemos que essas informações são confirmadas apenas a variável pH isolada não teve influência ao nível de 95% de confiança. Vemos também na Figura 16 que o gráfico de efeitos nos mostra

que a variável Lâmpada, como indicado no gráfico de Pareto, teve a maior influência sobre a concentração de genipina.

Analisando as interações entre as lâmpadas e as variáveis e suas sinergias obtemos a figura 17.

Figura 17 – Estudo dos efeitos 2.



Fonte: Própria (2021)

A partir da figura 17 vemos que a variável Lâmpada tem forte influência na concentração de genipina assim como o tempo, dado que tem uma queda acentuada tanto em sinergia com o tempo como também o pH, e que o pH teve pouca influência já que quase não houve variação na concentração.

Para o planejamento experimental da tabela 11, que avaliava as lâmpadas fluorescente e ultravioleta, obtivemos a tabela 14 para o estudo da variância dos resultados obtidos.

Tabela 14 – Análise da Variância (ANOVA) para análise da concentração de genipina 3.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste f	Probabilidade
Tempo (1)	0,000001	1	0,000001	141,13	0,049
pH (2)	0,000000	1	0,000000	0,04	0,874
Lâmpada (3)	0,000000	1	0,000000	0,46	0,620
(1) e (2)	0,000000	1	0,000000	0,36	0,656
(1) e (3)	0,000000	1	0,000000	6,35	0,240
(2) e (3)	0,000000	1	0,000000	1,96	0,394
Erro	0,000000	1	0,000000	0,0	-
Total	0,000001	7	-	-	-

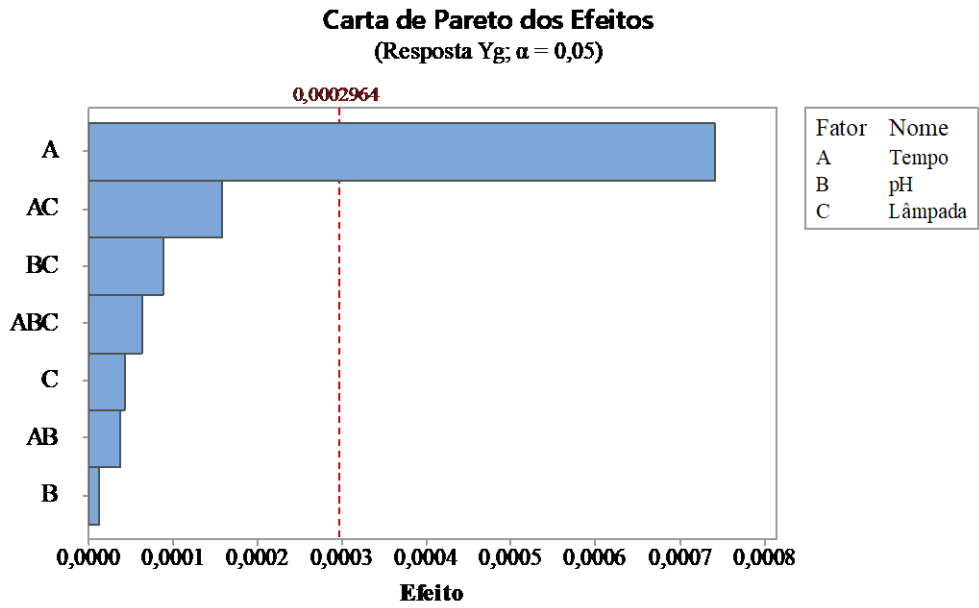
Fonte: Própria (2021)

A partir das informações acima podemos analisar que apenas a variável tempo teve influência significativa na concentração de genipina a nível de 95% de confiança, isso nos indica que utilizando os 2 tipos de lâmpadas, apenas o tempo vai influenciar na concentração de genipina. Após essa análise o software gerou um modelo de regressão para a concentração de genipina em função das variáveis tempo, pH e Lâmpada e assim obtivemos a equação 7 tendo sido obtido coeficiente de correlação de 0,99345.

$$\begin{aligned} \text{Concentração} = & 0,007968 - 0,000022\text{Tempo} + 0,000062\text{pH} - 0,000005\text{Lâmpada} \\ & - 0,000002\text{Tempo} * \text{pH} \end{aligned} \quad (7)$$

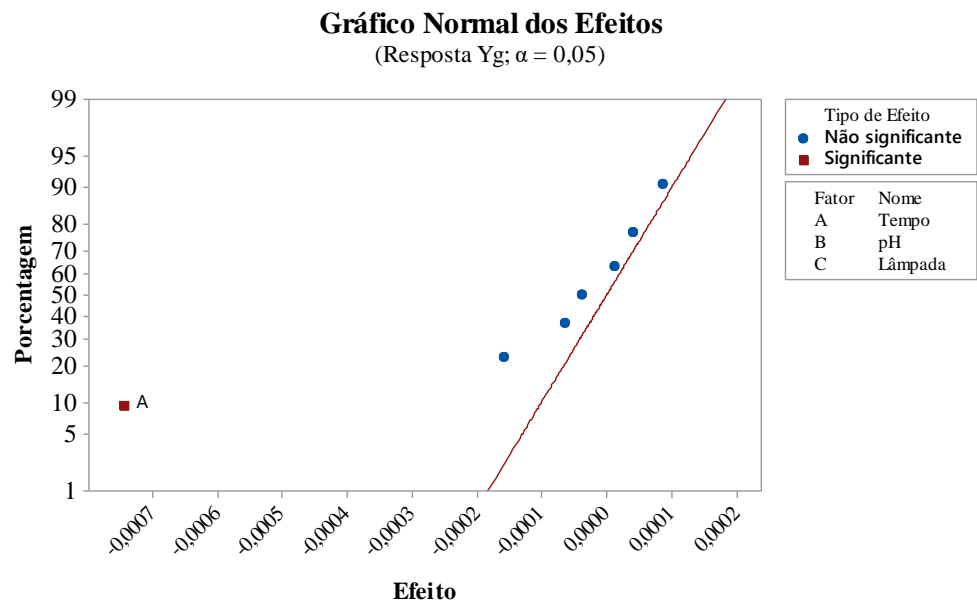
Adicionando as informações retiradas da tabela 13, temos a figura 18 e 19.

Figura 18 - Gráfico de Pareto 3



Fonte: Própria (2021)

Figura 19 – Gráfico dos efeitos 3.



Fonte: Própria (2021)

Analisando as figuras 19 e 20, é notório que ao nível de 95% de confiança que a variável tempo foi a única que teve influência sobre as concentrações de genipina e que as outras não foram significativas para este planejamento.

5 CONCLUSÕES

Os ensaios para o estudo da fotodegradação do corante azul do jenipapo obtiveram resultados satisfatórios, dado a sua pouca informação na literatura, com o estudo tivemos como resultado as concentrações de genipina não são influenciadas pelo pH, que em suma o tempo de exposição a luz fluorescente, infravermelha ou ultravioleta são os fatores que influenciaram na concentração. Foi descoberto que utilizando a lâmpada ultravioleta e fluorescente apenas o tempo teve influência na degradação da genipina quando comparando-se as duas. Também se descobriu que a lâmpada ultravioleta ocasiona um decaimento da concentração de genipina, de forma mais notória comparado a infravermelho, devido ao seu aumento de temperatura.

Outra informação que podemos ver através dos resultados obtidos é que a concentração de genipina na luz infravermelha teve o menor decaimento em relação a exposição as outras, isso pode indicar uma possível utilização para armazenamento após a extração, dado que a luz natural, o corante do jenipapo se degrada em pouco tempo, e dada a dificuldade de se obter corantes azuis de forma natural, isso pode significar uma saída em detrimento dos corantes artificiais.

6 PERSPECTIVAS

As sugestões para futuros trabalhos podemos citar:

- Estudo da degradação a longos períodos de tempo;
- Avaliação de novos parâmetros a serem estudados, tal como solvente;
- Desenvolvimento de algum método de automação para estimar concentração da genipina;
- Utilização de novos métodos para quantificar a genipina a longos períodos;
- Verificação de como reduzir a degradação do corante após exposição a luz.

REFERÊNCIAS

- ABIA. **Catálogo Brasileiro das Indústrias da Alimentação**. São Paulo, 2017.
- AGNELLI, J. A. M.; **Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**; Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-CCDM-UFSCar/UNESP, São Carlos, 2000
- AKSU, Z. **Equilibrium and Kinetic Modeling of Cadmium (II) Biosorption by C. Bulgaris in a Batch System: Effect of Temperature Separation and Purification Technology** v. 21, p. 285–294, 2001
- ALI, S.; HUSSAIN, T.; NAWAZ, R. Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method. **Journal of Cleaner Production**, pp. 61–66, 17, 2009.
- ANDRADE, S. A. C. et al. **Desidratação Osmótica do Jenipapo** (Genipa americana L.) Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 23, n. 2, p. 276-281. 2003.
- ANVISA. **Portaria nº 540 - SVS/MS**, de 27 de outubro de 1997. 1997. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/Portaria5401997>. Acesso em: 01/09/2019.
- ARAUJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria/Prática**. 3º Ed.Rev. Ed. Viçosa:UFV. 478p, 2004.
- BELLÉ, A. **Extração De Genipina A Partir Do Jenipapo (Genipa Americana Linnaeus) Para Imobilização De Enzimas**. Dissertação (Engenharia de bioprocessos e biotecnologia) – Universidade Federal do Pará, 2017.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E.; SANTANA, C. C. **Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Ed. Blucher, São Paulo, 163-169 (1999).
- CARVALHO, P. Potencialidades dos corantes naturais. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.244-245, 2014.
- CARVALHO, P.R. **Ingredientes, Buscando Novas Soluções em Corantes**. Engenharia de Alimentos. v.1, n.1, p.15, Ed. RT, São Paulo, 1996.
- CASTELLAN, G. W.; **Fundamentos de físico-química**; Tradução Cristina Maria Pereira dos Santos, Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: LTC, 1986. CAP.11.

- CASTRO, A.P. B.M.; FOMIN, A. B; F.; HIGA M.; JACOB, C.M.A; PASTORINO, A. STEFANI, G. Presença de corantes e lactose em medicamentos: avaliação de 181 produtos, **Revista Brasileira Alergia Immunopatol**, v.32, p. 748-755, 2005.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis**. Química Nova, v. 29(5), p. 983–989, 2006.
- CAVALCANTE, P.B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi. 5ª ed. Coleção Adolfo Ducke. Belém: CEJUP, 1991.
- CONSTANT, P; STRINGHETA, P; SANDI, D.; **Corantes Alimentícios**. Boletim CEEPA, Curitiba, v. 20, 2012.
- CORRÊA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro, IEDE, 1969. v. 4, p.515-9.
- COSENTINO, H. M. **Efeitos da Radiação Ionizante em Corantes Naturais de Uso Alimentício**. 2005. 149p. Tese (Doutor em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- COSTA, A.S., **Tingimento de Celulose Produzida do Pseudocaule da Bananeira com Corantes Naturais**, 2010, 24p. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Florestal, Instituto Florestal – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010
- CUNHA, F. G. **Estudo da Extração Mecânica de Bixina das Sementes de Urucum em Leito de Jorro**. 2008. 92p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- DJERASSI, C.; NAKANO, T.; JAMES, N.; ZALKOW L., EISENBRUAM, E.; SHOOLERY, J. Terpenoids XLVII. **The structure of genipin**. Journal of Organic Chemistry, 1961.
- FARINA, M. **A Psicodinâmica das cores em comunicação**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009, 242
- FERREIRA, Vera Lúcia Pupo et al. **Cinética da degradação da cor de solução hidrossolúvel comercial de urucum, submetida a tratamentos térmicos**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas v. 19, n. 1, p. 37-42, 1999.
- FOSSATTI, J. **Caracterização Físico-Química e comparativa de drenagem ácida (DAM) gerada em laboratório e naturalmente formada**. UFRGS, 2005.
- FRANCIS, J. K. **Genipa americana L. Jagua, genipa**. New Orleans, L.A: US. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station, 5p. 1993.

- GIRI, A. K. **Corantes Alimentares da Índia: Potencial Mutagênico e Clastogênicos**. Academia Nacional de Ciência Indiano, v.B57, n.3 / 4, p.183-198, 1991.
- GARCIA, J. C. et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on Lactuca sativa seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1589-1597, 2009.
- GIANCOLI, D.C., **Physics: Principles with Applications**. Upper Saddle River, New Jersey, Editora Pearson, 6^a ed, 2005.
- GOMES, R. P. **Fruticultura brasileira**. 8.ed. São Paulo: Nobel, p.278-281, 1982.
- GURAK, P. **Degradação térmica e química de beta-caroteno e sua relação com a capacidade antioxidante e propriedades de cor**. 2011. 124 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimento, Campinas, SP.
- HALLIDAY, R. **Fundamentos de Física, Volume 4**. Livros Técnicos e Científicos Editora SA - LTC, 8^a Ed., 2009.
- HAMACEK, F.; MOREIRA, A.; MARTINO, H.; RIBEIRO, S.; PINHEIRO, H. **Valor nutricional, caracterização física e físico-química de jenipapo (Genipa americana L.) no Norte do Brasil**. UFPA, 2013
- HENDRY, G. A. F. **Natural Food Colorants**. 2 ed. Liverpool: Great Britain: chapman & Hall, 1996. p. 40-79.
- HERBST, W.; HUNGER, K.; **Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications**, 2^a ed., Weinheim, Verlagsgesellschaft mbh, 1997.
- KLEIN, F. Degradação de corantes por UV/H₂O₂ - aplicação de fotodegradação no estudo de tratamento de efluentes. **Revista Destaques Acadêmicos**, [S.l.], v. 2, n. 4, 2011.
- KOTZ, J. C., TREICHEL, P. J.; **QUÍMICA e reações químicas**. Tradução Horacio Macedo. 3^a.ed. Rio de Janeiro: LTC v.II, 1998
- KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 2005. v. 40, p. 175–192, 2005
- LEDERER, J. **Alimentação e câncer**, São Paulo: Manole Dois, 1990.
- LIM, Y. **Antioxidant properties of several tropical fruits: a comparative study**. Food Chemistry, v. 103, p. 1003-1008, 2007.
- LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: Manual de identificação de plantas arbóreas nativas do Brasil**. São Paulo: Plantarum, 1992. 365p.

- MANICA, I.; KIST, H.; MICHELETTO, E. L. et al. **Frutas Tropicais**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 33, n. 8, p. 1305-1313, 1998
- MARSARO, C.C.S.; KESTRING, R.S.; FARIA, R.A.P.G.; VALENTINI, C.M.A. **Viabilidade no emprego de diferentes espécies nativas para revegetação da área degradada do IFMT-CAMPUS CUIABÁ - BELA VISTA**. Biodiversidade, Cuiabá, v.13, n.1, p.25-37, 2014.
- MENDONÇA, Jacqueline. **Identificação e isolamento de corantes naturais produzidos por actinobactérias**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.
- MOOSA, S.; NEMAT, M.; HARRISON, S. T. L. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part II: Incorporation of temperature effects in the kinetic model. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 13, p. 3517–3524, 2005.
- MOTA, S.; **O jenipapo e sua riqueza em ferro**. SAPS, n.2, v. 13, p. 104-107,1945.
- MUELLER, C.; RUDOLPH, M. **Luz e Visão**. Biblioteca Científica Life, Livraria José Olympio Editora, RJ, 1968
- NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. **Food Ingredients Brasil**, n. 9, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materiais/106.pdf>>. Acesso em: 22/08/2019.
- PIMENTEL, F.A. **Avaliação de métodos de obtenção e da estabilidade de pigmentos de sementes de urucum (Bixaorellana L)**. Viçosa, MG, 1995. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa.
- POPENOE, W. **Manual of tropical and subtropical fruits**. New York: Macmillan, 1974. p.454-456.
- Pino, J. 2005. **Volatile constituents of genipap (Genipa americana L.) fruit from Brasil**. Flavour and Fragrance Journal, 20(6), pp.583– 586.
- RAGUSA-NETTO, J. **Abundance and frugivory of the Toco toucan (Ramphastos toco) in a gallery forest in Brazil's southern Pantanal**. Brazilian Journal of Biology, v. 66, n. 1A, p. 133-142, 2006.
- RAMOS-DE-LA-PEÑA, M., Renard, C., Wicker, L., Montañez, J., García-Cerda, L.A., Contreras-Esquivel, J.C. **Environmental friendly coldmechanical/sonic enzymatic assisted extraction of genipin from genipap (Genipa americana)**. Sonochem. 21, 43–49, 2013.

RENHE, T. **Extração e estabilidade do corante azul de jenipapo (*Genipa americana* L.)**. 49f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008.

ROSSI, T. **Corantes Naturais: Fonte, Aplicações e Potenciais para uso da Madeira**. IPEF-Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais, 2008.

SÁ, F. P. **Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias**. 109 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

SANTOS, R. **Caracterização de jenipapeiros (*Genipa americana* L.) em Cruz das Almas, BA** Cruz das Almas: Universidade Federal da Bahia, 2001.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2nd. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc. All reserved., 2006.

SENNA, A. **Sucos naturais: a bebida do verão**. Ed. Edgar Blucher. São Paulo 2012.

SILVA, A. P. **Caracterização química e física do jenipapo (*genipa americana* L) armazenado**. Scientia Agrícola, Piracicaba, 1998.

SOUZA, C. N. **Características físicas, físico-químicas e químicas de três tipos de jenipapos (*Genipa americana* L.)**. 2007. 72f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2007.

SUÁREZ, J. F. M. **Comportamiento Electroquímico de Colorantes Antraquinónicos, Azul de Metileno, y Compuestos Afines en Solución de Solventes Noacuosa**. 2017. 324 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doctorado En Ciencias Exactas, Área Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 2017.