

STUDY OF BIXIN OXIDATION BY IONIZING IRRADIATION

Thais N. Fonseca, Paula S. Teixeira, Eduardo de Moura and Áurea Beatriz C. Geraldo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN /CNEN - SP)

Av. Professor Lineu Prestes 2242

05508-000 São Paulo, SP

thais.fonseca@fatec.sp.gov.br

paulateixeirasant@gmail.com

emoura@ipen.br

ageraldo@ipen.br

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer of annatto, followed by Kenya and Peru. The fruit of the annatto tree is constituted by a capsule containing external spines and internal seeds with reddish coloration, providing a natural pigment which is environmentally efficient, being able to replace synthetic pigments and dyes. The active substance of the pigment is Bixin, which is a type of carotenoid which constitutes a greater percentage of pigment in these seeds and has a lipo soluble character. Bixin reacts with NaOH in a saponification reaction giving norbixin, which is water soluble. It is known that the destination of the dye extracted from the fruit is intended for industry, especially the food industry. The culture of annatto tree brings prospects of development in agricultural programs for medium and small producers, which are able to use decadent areas of other crops. In addition to the food sector, new applications for the pigment helps the development of family farming. The pigment extracted from annatto undergoes a natural oxidation; this work aims to evaluate this phenomenon and also the oxidation of the pigment after the irradiation process. This work also evaluates of the how the oxidation process is affected by irradiation and the modifications introduced to irradiated pigments. Irradiated and non-irradiated samples were characterized by thermogravimetry, UV-vis spectrophotometry and infrared spectroscopy (FTIR). The results are then discussed.

1. INTRODUÇÃO

Os conquistadores espanhóis ao chegarem ao Novo Mundo conheceram diversas plantas, cujos extratos eram empregados pelos Maias e Astecas. Uma dessas plantas, o urucum, típico da América Tropical era usado como extrato para tingir tecidos e pintar o corpo. O nome científico do urucum *Bixa orellana* foi dado por Francisco Orellana [1].

A planta *Bixa orellana* é da família das Bixaceae e recebe diferentes nomes ao redor do mundo como: Urucu, urucum e açafoa no Brasil; no Peru, Colômbia e Cuba é conhecido como atole, achiote e bija; rocou e rocoyer são seus nomes na República Dominicana e Guiana Francesa. Na literatura encontra-se também os seguintes termos: chagerica, uñañé,eroyá, orellana, ranota e annatto [2].

O corante que é extraído do pericarpo das sementes de urucum (Fig. 1) recebe a denominação internacional annatto (E160b) e é utilizado como aditivo e em várias partes do mundo em escala industrial para garantir coloração mais atraente a uma extensa gama de produtos [3].

Em geral os aditivos são usados em polímeros para alterar as suas propriedades, no caso dos pigmentos é utilizado para dar cor ao produto final. Em muitos casos os pigmentos

classificados como inorgânicos podem conter elementos potencialmente tóxicos na sua composição, tais como Ba, Cd, Cr, Pb e Sb entre outros [4].

Levando-se em consideração os riscos associados a presença de pigmentos inorgânicos, os pigmentos orgânicos têm sido utilizados por apresentar diversas vantagens como boa fotossensibilidade, brilho e transparência [4].

A literatura mostra que a bixina possui boa estabilidade na ausência de luz e oxigênio; com a ação da radiação os corantes de urucum podem sofrer alterações na cor [5].

O presente trabalho tem como objetivos obter o corante do urucum a partir de extrações sucessivas e analisar as suas características antes e após irradiação por feixe de elétrons e gama.



Figura 1: Sementes de urucum

O extrato colorido da superfície das sementes de urucum é constituído principalmente pelo carotenóide (apocarotenóide) bixina, cuja fórmula molecular é $C_{25}H_{30}O_4$ e a fórmula estrutural apresentada na Fig. 2. Essa estrutura molecular possui uma cadeia isoprenóide (ligações duplas alternadas), naturalmente com isomeria geométrica *cis* no 16º carbono, possuindo um grupo ácido carboxílico e um grupo éster em cada uma das extremidades da cadeia; a bixina é formada pela degradação oxidativa de carotenóides C_{40} . Essa substância é conhecida pela sua estabilidade à luz, à oxidação, a mudanças de pH, à temperatura (até 100 °C) [5].

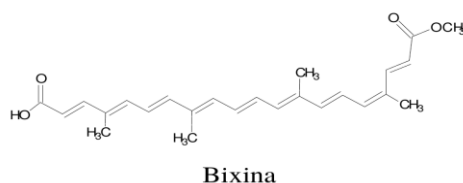


Figura 2: Fórmula molecular estrutural da bixina [5].

Outras substâncias fazem parte do extrato bruto como o óleo essencial geraniolgeraniol (proporção de 1 % nas sementes), o corante norbixina (mesma fórmula estrutural da bixina, mas com um grupo ácido carboxílico em cada extremidade da cadeia) e outros carotenóides (C₁₉, C₂₂, C₂₄, C₂₅, C₃₀, C₃₂), que estão mostrados na Fig. 3.

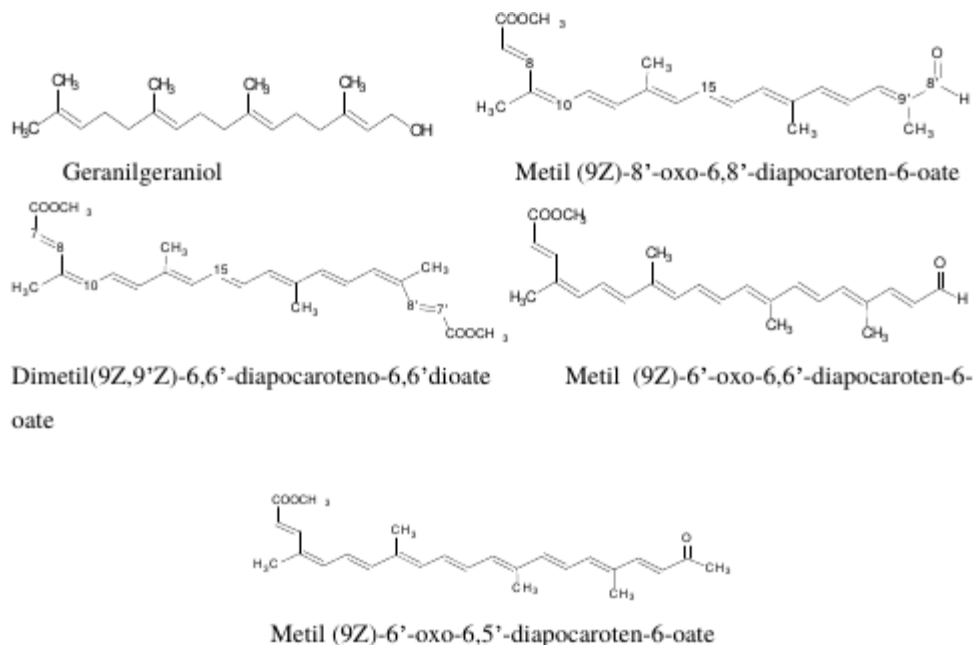


Figura 3: Carotenóides encontrados no extrato bruto das sementes de urucum [5].

O presente trabalho teve como objetivo obter o extrato de urucum bruto a partir da solubilização das sementes em um solvente orgânico, medir o rendimento do extrato em extrações repetidas sucessivamente e caracterizar os extratos obtidos por espectrometria e termogravimetria. Os extratos brutos foram também irradiados em fonte gama e feixe de elétrons em doses de 0,5 kGy a 40 kGy e também caracterizados segundo essas metodologias de análise; os resultados provenientes da análise dos extratos não irradiados e irradiados foram discutidos.

2. METODOLOGIA

2.1 Metodologia de Extração do Corante

A extração do corante foi realizada a partir da imersão das sementes de Urucum em acetona sob agitação por duas horas. A proporção de sementes para o solvente foi de 1:2. Após esse período, separou-se a fase sobrenadante da das sementes.

O extrato assim obtido foi colocado em uma proveta para que houvesse a decantação do corante por cerca de quatro horas. O sobrenadante foi então descartado para restar somente o resíduo, que é o corante em questão e que em seguida foi seco em estufa por cerca de 48 horas. Esta metodologia de extração foi aplicada no mesmo material sucessivamente até o máximo de quatro extrações (Fig. 4).

As amostras de pigmento (1^a. e 2^a. extrações) foram submetidas a irradiação gama nas seguintes doses: 500 Gy, 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy e 30 kGy. E submetidas a irradiação por feixe de elétrons nas doses de 20 kGy e 40 kGy (somente 1^a. extração).

Foram obtidos corantes em duas épocas: uma em julho/2016 e outra em março/2016, havendo uma diferença de 8 meses entre as mesmas. Esse “fator de envelhecimento” nas condições do ambiente em que estavam (ar, pressão de cerca de 1 atm e temperatura de cerca de 25 °C) também foi considerado, sendo que as primeiras amostras obtidas foram denominadas “velho” e as mais recentes foram denominadas “novo”.



Figura 4: Corante de urucum (da esquerda para a direita 1^a a 4^a extração) não-irradiados.

2.2 Caracterização das Amostras

Determinou-se a densidade do corante obtido pelo método gravimétrico (massa) e com deslocamento de fluido (volume). Com esse procedimento, obteve-se o valor de 1,36 g/cm³ para o corante obtido na primeira extração.

A termogravimetria foi realizada no analisador termogravimétrico de marca TA Instruments, modelo Q 600 STD. As amostras foram colocadas em cadinho de alumina e analisadas no intervalo de temperatura de 40 °C a 800 °C, sob taxa de varredura de 20 °C/min e sob fluxo de ar comprimido.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. As amostras foram dispersas em pastilhas de KBr e aquisição dos dados foi realizada na faixa de frequência do infravermelho médio (4.000 a 400 cm⁻¹) e com 16 varreduras.

Os espectros de UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro de radiação nas regiões das radiações ultravioleta e visível de marca Thermo, modelo Genesys 20. As amostras foram diluídas em etanol 96 % nas concentrações de 4 ppm e 16 ppm e colocadas em cubetas de quartzo. O espectro foi adquirido no intervalo de comprimento de onda de 190 a 900 nm em uma taxa de varredura de 4 nm/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento do Corante

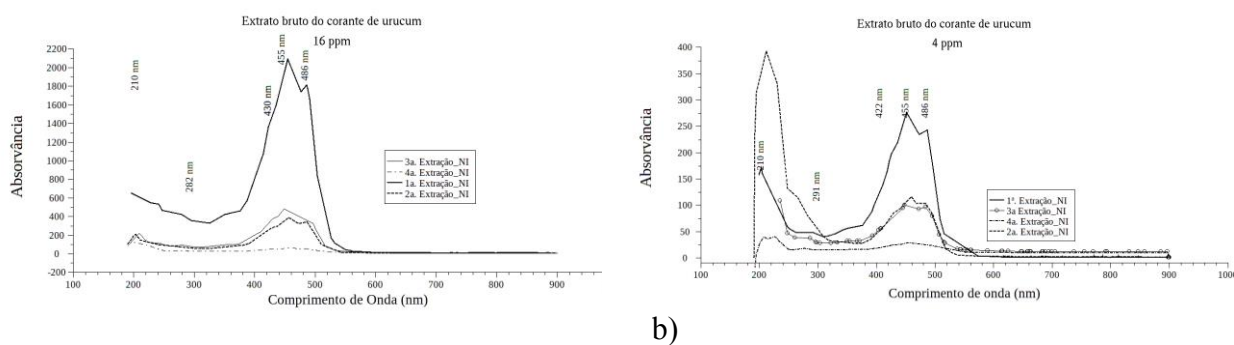
As distintas extrações do corante tiveram rendimentos específicos, com mostrado na Tabela 1, onde pode-se observar que apesar de na primeira extração a quantidade de corante obtida foi a maior das quatro extrações, essa quantidade representa somente cerca de 5 % em massa em relação à massa total de sementes. O processo de irradiação foi aplicado nos corantes provenientes das duas primeiras extrações por terem tido maior rendimento.

Tabela 1: Rendimento de obtenção do corante de urucum a partir da extração por solvente orgânico (acetona).

| Número de Extrações de corante | Rendimento (%) (p/p) |
|--------------------------------|----------------------|
| 1 | 5,04 |
| 2 | 1,20 |
| 3 | 0,21 |
| 4 | 0,07 |

3.2 Caracterização Espectral na Região da Radiação UV-vis

A Fig. 5 mostra os espectros de UV-vis dos corantes obtidos nas distintas extrações sucessivas em duas concentrações.



a)

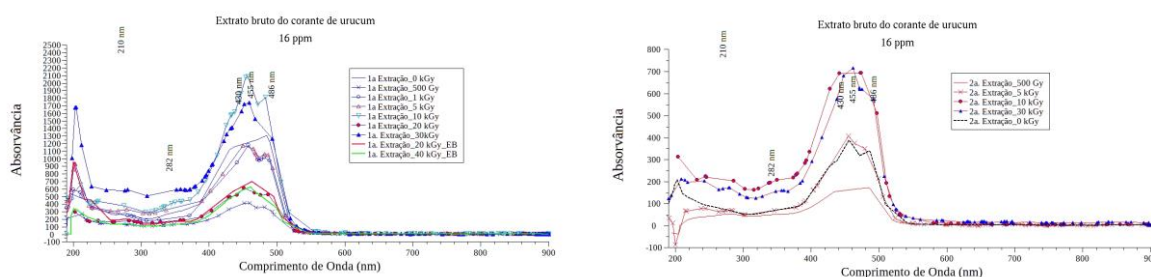
b)

Figura 5: Espectros de UV-vis do corante não irradiado a) 16 ppm e b) 4 ppm, obtidos nas distintas extrações.

Observa-se nesses resultados que os espectros apresentam maior absorvância na região da radiação visível, com dois picos em 455 nm e 486 nm que são característicos da bixina, região onde há a absorção das cores azul e azul esverdeado e a emissão do amarelo e laranja respectivamente, e que é característico do produto em questão. O ombro em 422 nm e 430 nm (absorção do violeta e emissão do verde amarelado), também é observado nos espectros de UV-vis do extrato de urucum extraído por distintos tipos de solvente e analisado por espectrofotometria quando dissolvido em outro tipo de solvente [2]. Na região da radiação ultravioleta há dois máximos: um entre 199 nm e 213 nm, relativo à excitação da dupla ligação (simples e conjugada) e entre 286 nm e 292 nm, relativo à excitação de carbonila de grupo cetona presente na molécula [6].

Os máximos observados na região do visível estão presentes na primeira à terceira extrações, sendo que na quarta extração esse pico já não é mais observado e apesar de o agregado ter uma coloração alaranjada, não há uma forte absorção naquelas regiões dos corantes obtidos nas primeiras extrações, sugerindo que o produto pode ter outra natureza distinta dos corantes obtidos nas primeiras extrações.

Na região do ultravioleta, os espectros dos corantes de todas as extrações mostram máximos na região de 199 nm a 213 nm, sugerindo que duplas ligações são os cromóforos das moléculas dessas substâncias. No entanto, não se observa mais máximos na região entre 286 nm e 292 nm.



a)

b)

Figura 6: Espectros de UV-vis do corante proveniente da: a) primeira e b) segunda extrações após a irradiação (gama e feixe de elétrons) nas doses de 500 Gy a 40 kGy.

Quando se submete o corante proveniente da primeira extração à irradiação (Fig. 6), nas doses de 500 Gy a 30 kGy (gama) e de 20 e 40 kGy (feixe de elétrons), observa-se pouca alteração nas informações do espectro de UV-vis; somente em 30 kGy há um máximo em 455 nm, não sendo mais observado aquele outro em 486 nm. Esse resultado sugere que o extrato do corante nessas condições é resistente ao processo e isto pode estar relacionado ao fenômeno da conjugação dos elétrons π das duplas alternadas presentes na cadeia da molécula de bixina e outros carotenóides presentes no extrato colorido do urucum.

No entanto, quando se submete o corante proveniente da segunda extração à radiação ionizante, observa-se alterações no espectro a partir da dose de 10 kGy a 30 kGy (radiação gama), indicando que o corante proveniente da segunda extração é mais suscetível aos efeitos da radiação nesse nível de dose, talvez por apresentar menor teor de bixina e norbixina que na primeira extração.

3.3 Avaliação Espectral na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras não irradiadas são mostrados na Fig. 7 e foram interpretados segundo a referência 6.

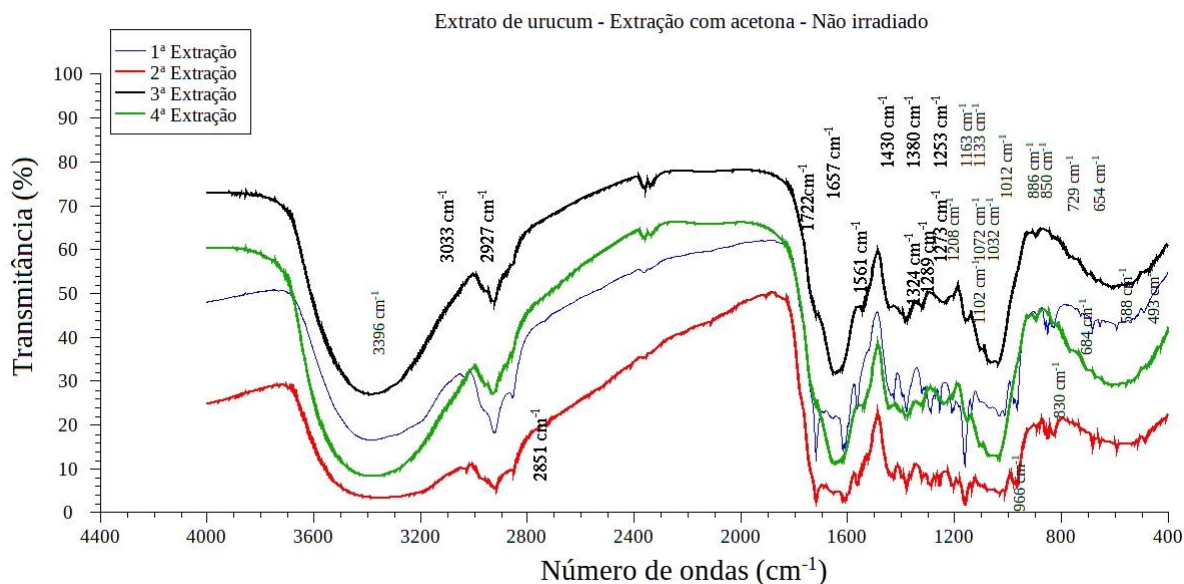


Figura 7: Espectro de infravermelho do extrato de urucum não-irradiado proveniente das extrações sucessivas.

O espectro de infravermelho do corante proveniente da primeira extração mostrou uma banda em 3396 cm^{-1} que é relacionada a vibração da deformação axial da ligação O-H do grupamento carboxila de ácido. Há um dublete entre as bandas 2927 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} referente à vibração do grupamento metileno, sendo que a primeira banda resulta do modo de deformação axial assimétrico e a segunda banda origina-se da deformação simétrica. Nessa região há ainda um ombro em 2962 cm^{-1} que se refere ao modo de deformação axial assimétrico do grupamento metila. A banda fraca em 3033 cm^{-1} está relacionada a deformação axial da ligação C-H olefínico. A banda em 1722 cm^{-1} deve-se a vibração de deformação axial do grupo C=O. Uma banda em 1657 cm^{-1} relativa à deformação axial da ligação C=C. A banda fraca em 1561 cm^{-1} refere-se a deformação axial assimétrica do ânion carboxilato. As bandas em 1430 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} referem-se à deformação angular da ligação O-H do grupamento carboxílico de ácido. As bandas em 1253 cm^{-1} e 1208 cm^{-1} refere-se a deformação axial da ligação C-O dos ácidos carboxílicos. Vibração de deformação axial da ligação C-O também estão representadas neste espectro nas bandas de 1163 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} . A banda em 1032 cm^{-1} deve-se à vibração de deformação axial da ligação C-O no arranjo O-C-C de ésteres derivados de álcoois primários. Os modos vibracionais de deformação angular fora do plano da ligação C-H olefínica surgem em 966 cm^{-1} devido a absorção da radiação do arranjo da dupla na geometria *trans*, em 886 cm^{-1} devido ao arranjo da dupla do vinilideno, em 850 cm^{-1} devido ao arranjo da dupla do aleno, em 830 cm^{-1} devido ao arranjo da dupla trissubstituída, em 729 cm^{-1} e 684 cm^{-1} devido a absorção da radiação do arranjo da dupla na geometria *cis*; as demais vibrações em 654 cm^{-1} , 588 cm^{-1} e 493 cm^{-1} referem-se a outros modos vibracionais da ligação C-H olefínica.

Todos esses modos vibracionais são compatíveis com a molécula de corante, que pode ser classificado como carotenóide, mas também é evidente a presença de outras substâncias comuns no extrato bruto do urucum como óleos essenciais e outros carotenóides [5].

O espectro da segunda extração apresentou-se semelhante ao da primeira extração, porém com bandas de menor intensidade, principalmente as bandas: em 3396 cm^{-1} , devido a vibração da deformação axial da ligação O-H, a qual ficou mais larga sugerindo a ocorrência de ligações de hidrogênio; o dublete entre as bandas 2927 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} referente ao grupamento metileno; a banda em 1722 cm^{-1} deve-se a vibração de deformação axial do grupo C=O; a banda em 1657 cm^{-1} relativa à deformação axial da ligação C=C; as bandas em 1430 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} que referem-se a deformação da ligação OH de ácido e a bandas de 1163 cm^{-1} devido a vibração de deformação axial da ligação C-O. Estas características espectrais sugerem que na segunda extração, há menor quantidade do corante e esse resultado converge para aqueles obtidos por espectrofotometria UV-vis (Fig. 5).

Especificamente, as moléculas da bixina apresentam um grupo ácido carboxílico e um grupo éster nas extremidades da cadeia; as moléculas da norbixina apresentam um grupo carboxílico em cada uma das extremidades da cadeia – o átomo de hidrogênio da hidroxila do grupo ácido tem uma forte tendência a formar pontes de hidrogênio entre as moléculas e essa característica explica o alargamento da banda em 3396 cm^{-1} .

O espectro da terceira extração apresenta alterações em relação ao obtido para a primeira extração. A banda em 3396 cm^{-1} correspondente à vibração da hidroxila é mais profunda que no espectro da primeira extração. Há somente a banda em 2927 cm^{-1} e não mais o dublete, indicando a presença de metileno, observa-se uma banda profunda em 1657 cm^{-1} e um ombro em 1561 cm^{-1} , sugerindo que a concentração do radical carboxilato diminuiu. Há agora um dublete formada pelas bandas 1430 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} sugerindo a diminuição da concentração de ácido carboxílico e o surgimento de uma banda fraca em 1320 cm^{-1} e uma média em 1273 cm^{-1} que estão relacionadas à vibração de deformação da ligação C-O, devido à dimerização de ácidos carboxílicos. A banda em 1163 cm^{-1} torna-se muito fraca e surge uma banda forte em 1072 cm^{-1} devido vibração da ligação C-O em ésteres de álcoois secundários. Ainda é observada a banda fraca em 886 cm^{-1} e finalmente uma banda forte e larga em 654 cm^{-1} todas relacionadas ao modos vibracionais de duplas ligações. As características desse espectro sugerem que o composto em questão apresenta insaturações, a função hidroxila existe e é independente da carboxila apesar de haver a presença de carbonila. Nessa extração o composto é diferente dos daqueles obtidos na primeira e segunda extrações e é mais compatível com as características moleculares de outros carotenóides presentes no extrato bruto do urucum.

Finalmente na quarta extração, o espectro obtido para essa amostra é semelhante àquele obtido na terceira extração, porém as bandas em 3396 cm^{-1} (mais larga devido às pontes de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxila) e 1657 cm^{-1} , 654 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} relativas aos modos vibracionais de duplas ligações e vibração da ligação C-O em ésteres de álcoois secundários, são mais intensas. Estes resultados reforçam a presença de carotenóides em detrimento ao corante natural de urucum (bixina e norbixina).

Esses resultados concordam com o exame visual das amostras, onde na 1^a. e 2^a. extrações o aspecto do corante é ceroso e com coloração mais escura e a partir da 3^a. extração o seu aspecto é mais flocculado e claro.

Quando o corante proveniente da primeira extração é irradiado (Fig. 8), não se observam alterações significativas em termos qualitativo e quantitativo dos espectros de cada amostra. Especificamente, nas doses de 1 kGy e 10 kGy há a ocorrência do aumento do alargamento da banda em 3396 cm^{-1} , sugerindo maior interação entre moléculas por pontes de hidrogênio. Mesmo irradiando em uma dose maior, 40 kGy, e por feixe de elétrons, não se observam mudanças significativas entre os espectros. Esses resultados sugerem que o extrato obtido na primeira extração tem mais características compatíveis com uma estrutura contendo grupo carboxila de ácido e com uma forte interação por pontes de hidrogênio, características estas compatíveis com as moléculas dos corantes bixina e norbixina contidos no extrato do urucum.

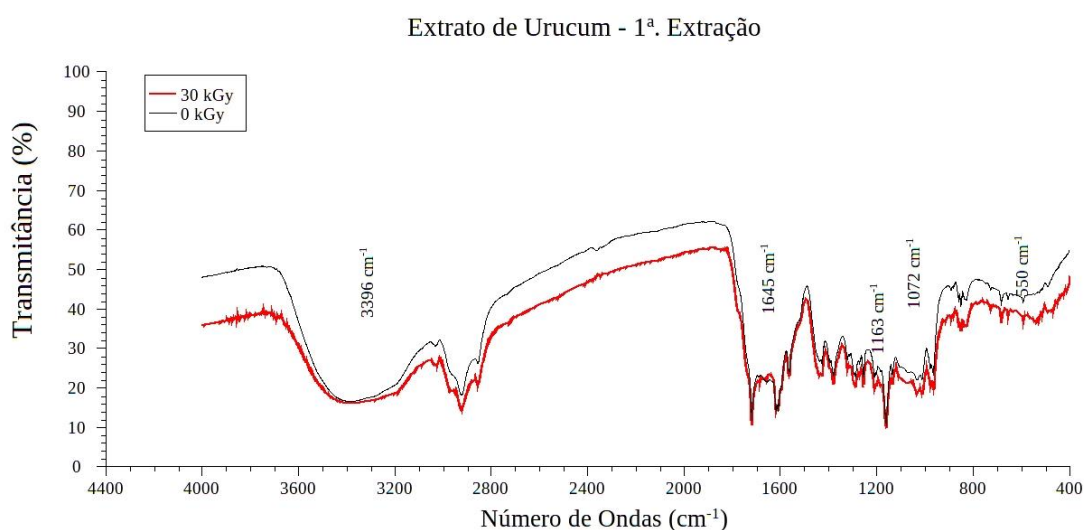


Figura 8: Espectro de infravermelho do extrato de urucum irradiado na dose de 30 kGy proveniente da 1^a. extração.

Quando o corante proveniente da segunda extração é irradiado (Fig. 9), mudanças são observadas nas doses de 5 kGy e 30 kGy. A banda em 3396 cm^{-1} fica menos larga, sugerindo que a interação por pontes de hidrogênio é menos intensa. Há uma diminuição da intensidade na banda em 2851 cm^{-1} referente à vibração de deformação simétrica do grupamento metileno, sugerindo quebra de cadeia. O ombro em 2962 cm^{-1} que se refere ao modo de deformação axial assimétrico do grupamento metila deixa de existir, reforçando a sugestão de quebra de cadeia. Há um aumento de intensidade das bandas em 1657 cm^{-1} , referente a presença do radical carboxilato, em 1163 cm^{-1} , devido a vibração de deformação axial da ligação C-O e em 1072 cm^{-1} , devido a vibração da ligação C-O em ésteres de álcoois secundários, sugerindo que a presença de ésteres é mais evidente. Um aumento de intensidade é observado nas bandas 550 cm^{-1} e 471 cm^{-1} , que referem-se a outros modos vibracionais da ligação C-H olefínica. Estes resultados sugerem que há uma alteração molecular da composição do extrato nessa segunda extração provocada pelo efeito da irradiação ionizante já em doses de 5kGy, de modo que o extrato começa a apresentar degradação da molécula e alteração da funcionalidade orgânica para a função éster. Estes espectros são parecidos com aqueles obtidos na terceira extração.

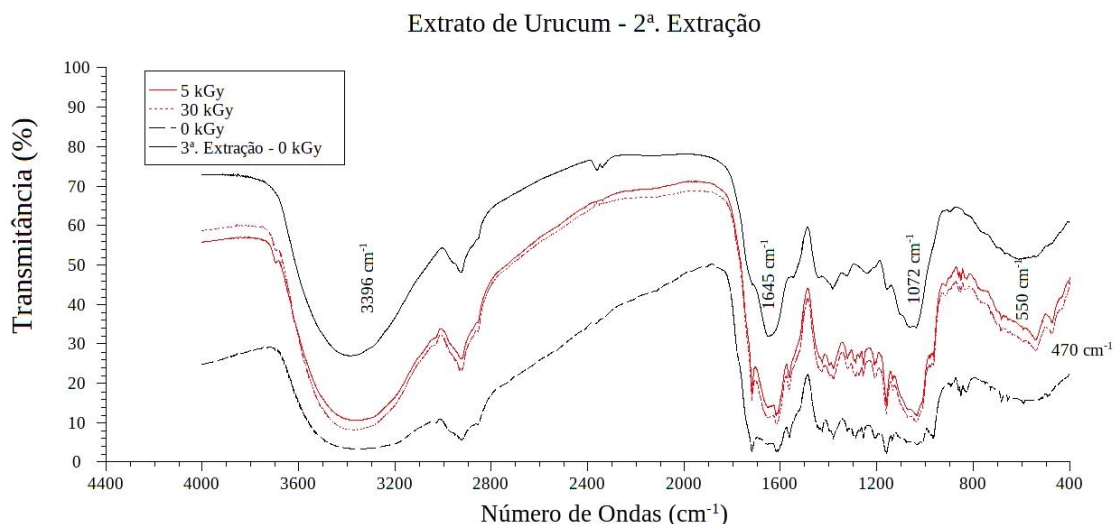


Figura 9: Espectro de infravermelho do extrato de urucum irradiado nas doses 5 kGy e 30 kGy proveniente da 2^a. Extração sucessiva.

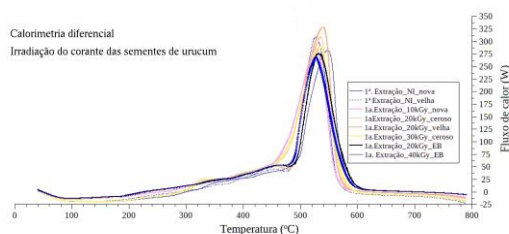
3.4 Caracterização dos Extratos Obtidos por Termogravimetria

As curvas de termogravimetria dos corantes da primeira extração são mostrados nas Tabelas 2 e 3 e nas Fig. 10 e 11.

A Tabela 2 mostra que não há diferença entre os resultados obtidos das amostras “velha” e “nova” nas primeira e segunda extrações. Esses resultados convergem para o que foi discutido nos itens 3.2 e 3.3, onde o extrato bruto de urucum proveniente da primeira e segunda extrações tem natureza química semelhante e não estão sujeitos a oxidação temporal do ar. Esse comportamento é ilustrado na Fig. 10 onde o produto da primeira extração tem a mesma característica se irradiado ou não irradiado.

O envelhecimento das amostras torna-se importante a partir da terceira extração (Tabela 2), indicando que nesse estágio de extração o comportamento termogravimétrico é distinto, com picos e percentagem de degradação em cada estágio desse processo induzido pela temperatura e com resíduo final também distinto.

A Tabela 3 mostra as alterações observadas no extrato proveniente da segunda extração após a irradiação. Na segunda extração (Fig. 11), observa-se maior suscetibilidade à irradiação a partir da dose de 5 kGy, o que está de acordo com a análise espectral nos itens 3.2 e 3.3. O aumento da dose para 30 kGy não altera os resultados quantitativos da degradação térmica.



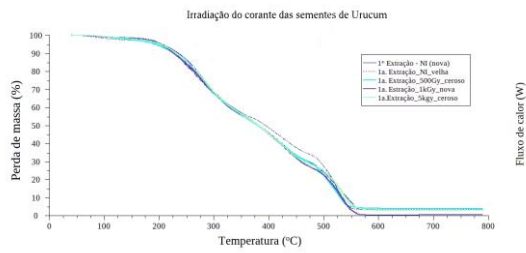


Figura 10: Curva termogravimétrica do corante proveniente da primeira extração (irradiado nas doses de 500 Gy a 5 kGy e não irradiado - NI) e calorimetria diferencial das curvas obtidas em doses acima de 10 kGy.

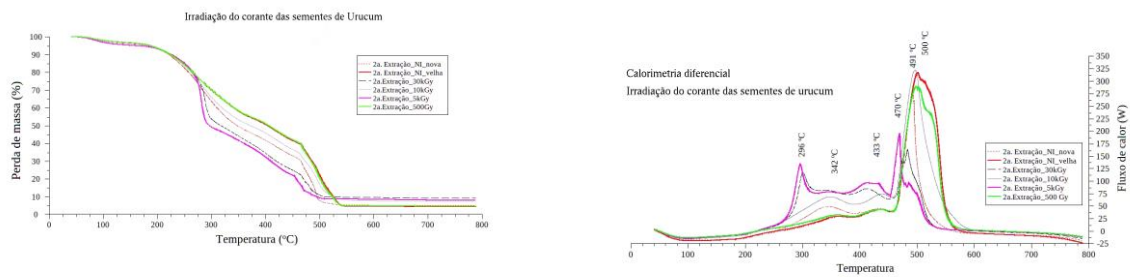


Figura 11: Curva termogravimétrica e da respectiva calorimetria diferencial dos corantes da segunda extração (irradiado e não irradiado - NI)

Tabela 2: Percentagem de degradação, calorimetria diferencial, DTG e intervalos das etapas de degradação dos corantes de urucum das quatro extrações sucessivas (não irradiado).

| Amostra | | Intervalo de T da etapa de degradação Temperatura do pico (°C): Calorimetria diferencial DTG | | | | Percentagem de degradação (%) Termograma | | | |
|----------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|----|--------------------------|
| | | Endotérmico | Exotérmico | | | Eventos secundários | | | Evento Principal |
| | | | Eventos secundários | EP† | | | | | |
| 1ª Extração | velha | 40 a 130 | 130 a 337 | 337 a 470 | 470 a 556 530 530 | 1-2 | 38-40 | 28 | 26 Resíduo: 3-4 |
| | nova | 85 85 | - 288 | - 433 | 470 a 565 548 548 | | | | |
| 2ª Extração | velha | 40 a 130 | 130 a 370 | 370 a 460 | 460 a 545 492 500 | 3 | 42-51 | 15 | 33-25 Resíduo: 5-7 |
| | nova | 85 85 | 344 285 | 436 415 | 460 a 545 492 e 512 (D) 500 | | | | |
| 3ª Extração | velha | 40 a 130 | 130 a 340 | 340 a 460 | 460 a 495 305 483 285 422 462 e 491 (D) | 4-5 | 54 | 20 | 14 Resíduo: 6 |
| | nova | 85 85 | 130 a 360 305 285 | 360 a 445 | 445 a 530 483 462 e 491 (D) | | | | |
| 4ª Extração | velha | 40 a 130 | 120 a 390 | 390 a 465 | 465 a 495 324 492 310 488 | 4 | 53 | 10 | 14 Resíduo: 18 |
| | nova | 85 85 | 120 a 350 324 310 | 350 a 408 | 408 a 505 446 e 479 (O) 488 | | | | |

Tabela 3: Processo de irradiação nos corantes obtidos a partir da segunda extração.

| Amostra | | Intervalo de T da etapa de degradação Temperatura do pico (°C): Calorimetria diferencial DTG | | | | Percentagem de degradação (%) Termograma | | | |
|----------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|----|----|---------------------|
| | | Endotérmico | Exotérmico | | | Eventos secundários | | | Evento Principal |
| | | | Eventos secundários | | EP† | | | | |
| 2 ^a Extração | 500 Gy | 40 a 120 85 85 | 120 a 337 344 285 | 365 a 456 436 415 | 456 a 533 492 500 | 4 | 49 | 16 | 26 |
| | 5 kGy | | | | | | 50 | 27 | 4 |
| | 30 kGy | 40 a 120 85 85 | 120 a 306 288 296 | 306 a 470 a 452 408 422 | 452 a 470 412 405 | 4 | | | 13 Resíduo: 6 |

4. CONCLUSÕES

Com os corantes provenientes da primeira extração não houve diferença na perda de massa ao comparar o corante “novo” e “velho” da primeira extração, o que indica que o produto obtido não apresenta suscetibilidade de alteração com o envelhecimento ao ar atmosférico.

Quando os corantes provenientes da primeira extração são submetidos ao processo de irradiação não se observaram mudanças em comparação ao não-irradiado, mesmo quando submetido a altas doses e diferentes fontes e taxas de doses (irradiação gama e por feixe de elétrons), indicando que o produto extraído é resistente à irradiação e isto pode estar relacionado à estrutura molecular dos corantes bixina e norbixina presentes no extrato bruto, onde ocorre o efeito da conjugação dos elétrons π a partir das duplas alternadas destas moléculas e dos outros carotenóides presentes no extrato bruto do urucum.

Os corantes da segunda extração apresentam pouca alteração no comportamento de termodegradação quando irradiado sob a dose de 500 Gy, contudo, nas doses a partir de 5 kGy nota-se alterações em suas etapas de degradação. Em 30 kGy o comportamento é semelhante ao de 5 kGy. Essas observações sugerem a suscetibilidade quanto à alteração das moléculas dos compostos provenientes da segunda extração, onde pode haver degradação da molécula.

AGRADECIMENTOS

CNPq-PROBIC, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP pela bolsa concedida e a pesquisadora Sandra Maria Cunha do CCTM – IPEN/CNEN-SP pela aquisição dos espectros de FTIR.

REFERÊNCIAS

1. J. S. Oliveira, A. A. U. Souza, S. M. A. G. U. Souza, *Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (Bixa orellana L.)*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil (2005).
2. C. L. S. Costa, & M. H. Chaves, “Extração de pigmento das sementes de *Bixa orellana* L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica”, *Química Nova*, **28(1)**, 149-152, 2005.
3. T. B. Albach, T. A. Silva, R. V. Barbosa, “Síntese do Eval-g-norbixina: Aplicação como um Pigmento em Polímeros”, *Revista Virtual Química*, 2016.
4. H. M. Cosentino & N. L. D. Mastro *Efeitos da radiação ionizante em corantes naturais de uso alimentício*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil (2005).
5. G.S. Silva, *Obtenção e Avaliação dos Parâmetros Cinéticos do Pigmento Norbixina Obtido das Sementes de Urucum (Bixa Orellana L.) por Termogravimetria*. Tese de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brazil (2006).
6. R.M. Silverstein, G.C. Bessler, T.C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, pp.65, 3rd. ed., Editor Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil (1979).