

Estudo cinético do corante bixina por decomposição térmica dinâmica¹

Marta Célia Dantas Silva², José Regis Botelho³ e Antonio Gouveia Souza³

¹Trabalho apresentado no Simpósio Brasileiro do Urucum, em João Pessoa, Paraíba, Brasil, Abril 2006

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, Brasil. e-mail: martacelia@yahoo.com

³Universidade Federal da Paraíba, Campus I, CCEN, Departamento de Química, João Pessoa, PB, 58059-900, Brasil.

Resumo - Os corantes presentes no pericarpo das sementes de urucum são os diapocarotenóides bixina e norbixina, os quais possuem tonalidades que abrangem do amarelo ao vermelho. Neste aspecto, as sementes de urucum se destacam como uma importante matéria-prima, devido principalmente as suas características de produto natural não-tóxico e elevado poder corante. Neste trabalho, a Termogravimetria (TG) foi utilizada para avaliar a degradação térmica da bixina aplicando-se o método dinâmico no estudo das reações de decomposição térmica com o intuito de propor possíveis mecanismos pelos quais a reação se processa, como também, a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação, E , e fator pré-exponencial, A . Os estudos termoanalíticos foram realizados em equipamentos Shimadzu, nos respectivos módulos TGA-50 e DSC-50 sob atmosfera de N_2 , com vazão de 50 mL min^{-1} variando-se as razões de aquecimento de $5, 10$ e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, num intervalo de temperatura de $25 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes experimentos foram submetidos aos ajustes dos principais modelos matemáticos que descrevem a cinética de decomposição térmica de sólidos, utilizando-se o método da regressão linear. Os modelos que melhor ajustaram-se aos dados experimentais no modo dinâmico foram F1 e F2 que corresponde ao mecanismo da Lei de decaimento unimolecular (Mampel) de nucleação caótica de primeira e segunda ordem.

Palavras-chave: análise térmica, urucum, parâmetros cinéticos

INTRODUÇÃO

Há pouco tempo tomou-se consciência das propriedades tóxicas de muitos corantes artificiais e a tendência demonstrada pelo mercado internacional em restringir o uso destes corantes em produtos alimentares, cosméticos, medicinais, tem aumentado o interesse pelos corantes naturais. Portanto, atualmente a tendência demonstrada pelo mercado é de pesquisar cada vez mais a ação deletéria dos corantes artificiais e procurar substituí-los por corantes extraídos de matérias primas naturais como urucum, cúrcuma, clorofila e outros. O interesse de pesquisadores e da indústria por estas matérias-primas naturais tem aumentado consideravelmente. Neste aspecto, as sementes de urucum destacam-se como uma fonte importante de matéria - prima, devido principalmente às suas características de produto natural, não tóxico e elevado poder tintorial (Nothenberg, 1997). Sem dúvida a adição de corantes

naturais em alimentos além de desenvolver a percepção visual, os seus efeitos antioxidantes merecem destaque, pois possuem efeitos biológicos comprovados na prevenção ou inibição de doenças cardiovasculares degenerativas. O uso de corantes naturais não contém os perigos que os corantes artificiais proporcionam, como é o caso das substâncias cancerígenas. Portanto, os corantes derivados das sementes de urucum são termolábeis e nobres, com alto valor agregado e possuem boa qualidade para uso em alimentos e fármacos.

A forma de comercialização de sementes em função da qualidade, principalmente teor de corante e teor de umidade adequado à conservação, estimula o produtor a obter sementes de melhor qualidade. As pesquisas básicas na área de melhoramento genético e citogenético, visando o aumento da qualidade e produtividade do urucuzeiro, tendem a tornar o produto competitivo no mercado externo. Porém, de pouco adiantará os esforços

no campo agrônômico se os tratamentos que receber o produto na fase de pós-colheita ou de pré-processamento forem inadequados e contribuirão para a redução dos padrões de qualidade das sementes fornecidas pela planta. A bixina é o diapocarotenóide em maior concentração nas sementes de urucum, entretanto, esse pigmento apresenta instabilidade, podendo degradar-se quando sujeito a certas condições de temperatura, luz e de tempo de exposição durante o processo de secagem. O pigmento bixina localiza-se na camada externa que encobre as sementes, que corresponde a aproximadamente 6% da massa total sendo, portanto, suscetível a perdas pela movimentação das mesmas (Oliveira, 1998). Verifica-se que, entre os corantes naturais, o urucum, é a principal fonte de obtenção dos pigmentos bixina e norbixina; em seguida, vem o carmin, cuja maior parte da matéria-prima é importada do Peru; e depois a cúrcuma, que vem aumentando a sua produção, devido à expansão do mercado de molhos nos

últimos anos (Franco et al., 2002). O Estado da Paraíba implementou em 2001 o Programa de Revitalização do Urucuzeiro, obtendo um aumento de área plantada superior a 70%. O incremento nas novas áreas cultivadas vem ocorrendo de forma mais profissional. O material genético utilizado é superior ao utilizado no passado, assim, certamente, ocorrerá maior produtividade e melhor qualidade de grãos, tornando-os mais competitivos no mercado interno e externo. É importante lembrar que a demanda do mercado externo também é crescente, em função do incremento por alimentos coloridos com corantes naturais, bem como, as indústrias de cosmético, farmacêutica e têxtil. Os pigmentos de urucum se degradam quando expostos a temperaturas elevadas e à luz. Estas perdas podem chegar até 50% da percentagem em pigmentos na semente in natura. A perda dos pigmentos vem desde a manipulação das sementes na colheita, no descachopamento, na secagem e no armazenamento, até a mesa do consumidor. O cuidado com a secagem deve ser primordial.

A Análise Térmica tornou-se uma técnica quase que indispensável pelo fato de fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais. Esta técnica vem ocupando, cada vez mais, o cotidiano dos pesquisadores, tanto na área acadêmica quanto no controle de qualidade da produção nas indústrias. Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento da química básica e aplicada, por fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e em um intervalo de tempo relativamente curto (Wendlandt, 1973). Os estudos de decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de síntese de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidade diferenciada, assim como, na caracterização de diversos materiais. Dentre as técnicas

da Análise Térmica, a Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são as mais comumente utilizadas.

A utilização dos processos de reações de decomposição térmica de sólidos vem crescendo consideravelmente em diversas áreas tais como: metalurgia, geologia, medicamentos, alimentos, cerâmica, e outros. Esta tem sido uma das principais razões pelas quais o conhecimento da cinética e do mecanismo de tais reações tem se tornado um dos estudos primordiais da investigação química. Geralmente estes processos são realizados com o intuito de obterem-se produtos novos, sólidos ou gasosos, de composições químicas específicas e que possuam atividades e utilidades adequadas para posteriores aplicações tecnológicas.

EXPERIMENTAL

Sementes de urucum, in natura, da variedade "Piave", foram submetidas a uma extração contínua em um sistema de Soxhlet. A obtenção da cis-bixina pura sob a forma de micro-cristais de coloração vermelho-púrpura foi proposta por Silva et al. (2005). O corante obtido foi caracterizado por diferentes técnicas, tais como determinação do ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massa, análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (^1H) e carbono (^{13}C), com o intuito de confirmar a sua estrutura. Após a caracterização foram obtidas as curvas termogravimétricas para posterior estudo cinético e determinação do provável mecanismo da reação de decomposição térmica.

O ponto de fusão foi determinado utilizando-se um equipamento convencional marca MICROQUÍMICA (modelo MQAPF - 301) e por um Calorímetro Exploratório Diferencial marca

SHIMADZU (modelo DSC - 50). O espectro de infravermelho foi obtido em um espectrofotômetro marca BOMEM (modelo MB 102) na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. O espectro de massa foi obtido em um espectrômetro maracá VARIAN (modelo MAT 311) com energia de ionização de 70 eV. A análise elementar de C e H foi realizada em um analisador PERKIN-ELMER (modelo PE 2400). Os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN foram obtidos através de um espectrofotômetro, marca VARIAN, com frequência de 200 MHz.

As curvas termogravimétricas foram obtidas, utilizando-se um sistema SHIMADZU, modelo TGA - 50, sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 50 mL, cadinhos de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de temperatura de 25 - 900 $^{\circ}\text{C}$. A quantidade de massa da amostra variou em torno de $5,0 \pm 0,70$ mg. As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min^{-1} , usando um Calorímetro Exploratório Diferencial, marca SHIMADZU, modelo DSC - 50, numa faixa de temperatura entre 25 - 500 $^{\circ}\text{C}$ em cadinhos de alumínio na razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com o objetivo de confirmar as transições energéticas envolvidas no processo.

Determinação do Mecanismo de Reação

A escolha do provável mecanismo que descreve as reações de decomposição térmica é determinada pela função $g(\)$ utilizando-se o método de Coats - Redfern (1964), de acordo com a Equação:

$$\ln \frac{g(\)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT}$$

As funções $g(\)$ são testadas, utilizando-se o Programa de Mecanismos de Decomposição Térmica de Sólidos pelo Método Dinâmico de COATS - REDFERN.

Determinação dos Parâmetros Cinéticos utilizando as equações de Coats - Redfern, Madhusudanan et al., Horowitz - Metzger e Van Krevelen

A determinação dos parâmetros cinéticos para as curvas termogravimétricas dinâmicas foi realizado utilizando-se as equações de Coats & Redfern (1964); Madhusudanan et al. (1963); Horowitz & Metzger (1963) e Van Krevelen et al. (1951), aplicadas no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic (Nunes et al., 2002) e (Pinheiro et al., 1999), utilizando-se um intervalo da fração decomposta: $0,15 < x < 0,95$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

As medidas de ponto de fusão foram obtidas pelo método convencional e por DSC. Os resultados apresentam-se coerentes e bastante definidos corroborando com dados obtidos na literatura (198 °C) (Silva et al., 2005). As temperaturas de fusão do corante cis-bixina estão listadas a seguir:

- Modo Convencional: 199°C
- Por DSC: 198°C

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Pelo espectro de infravermelho, pode-se verificar a banda de absorção próxima a 1720 cm^{-1} indicando a presença do grupo carbonílico $\text{C}=\text{O}$, na região de $3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença do grupo OH do ácido carboxílico e em torno de 1600 a 1475 cm^{-1} referentes à ligação $\text{C}=\text{C}$.

Espectrometria de massa

O espectro de massa, foi obtido com introdução da amostra por injeção direta de sonda, com energia de ionização de 70 eV. No espectro observou-se o pico referente ao íon molecular (pico base $m/z = 394,12$) e

fragmentos da cadeia isoprênica. Estudos realizados por Vetter (1971) revelaram que não há troca de hidrogênio na reação e sim quebra das duplas ligações dentro da cadeia. O espectro de massa também evidenciou a presença de íons $[\text{M} + \text{H}]^+$ destacando-se o íon metildihidronaftaleno com razão massa/carga (m/z) de 145 $[\text{M} + \text{H}]^+$ com intensidade relativa de 77,36%. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos na literatura (Scotter, 1995).

Análise Elementar

Os dados obtidos da análise elementar da cis-bixina extraída confirmaram sua composição.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ^1H e Carbono ^{13}C

As atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram confirmadas através da comparação com dados da literatura (Jondiko & Pattenden, 1989). Os espectros de ^1H , indicam que os dubletes a 7,25 e 7,88 ppm pertencem aos hidrogênios ligados aos C-3 e C-18. E os dubletes a 5,81 e 5,93 ppm pertencem aos hidrogênios ligados aos C-2 e C-19. Os espectros de ^{13}C , evidenciaram deslocamentos químicos referentes aos C-3 e C-18 em 148,20 e 145,5 ppm bem como deslocamentos a 117,29 e 117,69 ppm pertencentes aos C-2 e C-19. Dados na literatura (Kelly et al., 1996), mostram que para o isômero trans-bixina, os quatro carbonos dos grupos metila C - 21, C - 22, C - 23 e C - 24, possuem os valores dos deslocamentos químicos idênticos, enquanto para o isômero cis-bixina os deslocamentos químicos, apresentam três sinais entre 12,52 e 12,70 ppm e um sinal a 19,96 ppm.

Análise Térmica

As curvas termogravimétricas obtidas em diferentes razões de aquecimento apresentaram perda de massa em quatro etapas nas razões de 5 e 10 °C min^{-1} e

três etapas na razão de 15 °C min^{-1} atribuídas a processos de volatilização e decomposição. Segundo Scotter (1995), a principal degradação térmica do corante cis-bixina é a liberação do meta xileno e a formação do produto de degradação amarelo C17 (monometil éster do ácido 4, 8 dimetiltetradecahexanodióico) como também a liberação em menores proporções do tolueno, ácido toluíco e o metil éster ácido toluíco.

A curva DSC apresentou uma transição endotérmica atribuída à fusão com entalpia de 113,85 J/g e uma transição exotérmica atribuída à decomposição com entalpia de 99,77 J/g.

Cinética de Decomposição Térmica

O estudo cinético compreende a determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos, o mesmo, foi realizado para todas as etapas de decomposição térmica, utilizando-se curvas termogravimétricas dinâmicas obtidas nas razões de 5, 10 e 15 °C min^{-1} .

Mecanismo de Reação

Os resultados da escolha do mecanismo de reação das etapas de decomposição térmica do corante cis-bixina, de acordo com os diferentes modelos cinéticos analisados e utilizando-se fração decomposta () de 0,15 a 0,95, estão listados na Tabela 1. Para a primeira etapa de decomposição térmica do corante cis-bixina, o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais nas três razões de aquecimento (5; 10 e 15 °C min^{-1}), representado pelo coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e menor desvio padrão, foi o modelo F2 (2ª ordem). Para as demais etapas de decomposição térmica (2, 3 e 4ª etapas) foi o modelo F1 (1ª ordem).

Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos determinados foram: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A). O estudo

cinético por decomposição dinâmica foi realizado utilizando-se diferentes equações matemáticas: Coats-Redfern (1964), Madhusudanan et al. (1963), Horowitz-Metger (1963) e Van Krevelen et al. (1951), onde as duas primeiras são resultantes de tratamentos matemáticos integrais e as duas últimas do tratamento por aproximações, para um intervalo de fração decomposta () entre $0,15 < < 0,95$ e aplicando-se os dados termogravimétricos no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic. Com a finalidade de obter-se uma maior confiabilidade nos resultados, utilizamos razões de aquecimento de 5; 10 e 15 °C min⁻¹. Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais e de aproximação apresentaram boa correlação. No entanto, os valores obtidos pelos métodos integrais foram menores que os obtidos pelos métodos de aproximação, o que se deve aos diferentes tratamentos matemáticos de cada método.

Tabela 1. Mecanismos de acordo com as etapas de decomposição térmica.

Etapas de Decomposição	Mecanismo	Parâmetros cinéticos	Razões de Aquecimento (°C min ⁻¹)		
			5	10	15
1 ^a	F2	E(kJmol ⁻¹)	108,28	146,83	127,97
		A(s ⁻¹)	3,71E+09	5,87E+11	1,45E+11
		r	0,9283	0,9874	0,9834
2 ^a	F1	E(kJmol ⁻¹)	83,94	73,86	124,15
		A(s ⁻¹)	5,20E+04	9,82E+03	1,36E+09
		r	0,9971	0,9964	0,9969
3 ^a	F1	E(kJmol ⁻¹)	96,44	93,69	70,27
		A(s ⁻¹)	2,03E+04	1,97E+04	5,73E+02
		r	0,9878	0,9825	0,9973
4 ^a	F1	E(kJmol ⁻¹)	88,88	71,80	-
		A(s ⁻¹)	1,02E+02	1,04E+01	-
		r	0,9944	0,9964	-

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O corante cis-bixina foi obtido por extração com clorofórmio. Foi caracterizado utilizando-se as técnicas de: Ponto de fusão; Análise elementar; Espectroscopia de absorção na região do infravermelho; Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons e carbono e Espectrometria de massa. Estas técnicas confirmaram a estrutura química da cis-bixina.
- O perfil termogravimétrico dinâmico do isômero cis-bixina de fórmula C₂₅H₃₀O₄ apresentou características semelhantes nas razões de aquecimento de 5 e 10 °C min⁻¹, indicando quatro etapas de decomposição térmica.
- A reação de decomposição térmica do composto em estudo processou-se na fase líquida na razão de aquecimento

de 10°C min⁻¹; sendo desnecessário o controle granulométrico da amostra nesta razão.

- O modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados experimentais, foram os modelos baseados na ordem de reação de 1^a e 2^a ordens (F1 e F2).

REFERÊNCIAS

- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. *Nature*, v. 68, p. 201, 1964.
- FRANCO, C. F. O.; SILVA, F. C.; FILHO, J. C.; NETO, M. B.; SÃO JOSÉ, A. R.; REBOUÇAS, T. N. H.; FONTINELLI, I. E. C. *Urucuzeiro agronegócios de corantes naturais*. João Pessoa: EMEPA-PB, 2002. 120 p.
- HOROWITZ, H. H.; METZGER, R. *Anal. Chem.*, v. 35, n. 10, p.1964, 1963.

JONDIKO, I. J. O., PATTENDEN, G. Terpenoids and an apocarotenoid from seeds of *Bixa orellana*. *Phytochem*, v. 28, n. 11, p. 3159-3162, 1989.

KELLY, D. R.; EDWARDS, A. A.; PARKINSON, J. A.; OLOVSSON, G. TROTTER, J.; JONES, S.; MALIK, K. M. A., HURSTHOUSE, M. B.; HIBBS D. E. *J. Chem. Research*, (S) p.446-447, 1996.

MADHUSUDANAN, P. M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K. N. *Thermochimica Acta*, v. 221, p.13, 1963.

NOTHEMBERG, M. Tendência ecológica pede insumo natural. *Química e Derivados*, n. 350, p. 25-29, 1997.

NUNES, L. M.; OLIVEIRA, M. M.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; MACHADO, J. C. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 67, p. 359, 2002.

OLIVEIRA, V. P. *Agroindustrial biotropical Ltda.* ago., 1998.

PINHEIRO, C. D.; MACHADO, M. C. N.; NUNES, L. M.; MACHADO, J. C.; SOUZA, A. G.; *Thermochimica Acta*, v. 328, p. 201, 1999.

SCOTTER, M. J. *Food Chem.* v. 53, p. 177, 1995.

SILVA, M. C. D.; BOTELHO, J. R.; CONCEIÇÃO, M. M.; LIRA, B. F.; COUTINHO, M. A.; DIAS, A. F.; SOUZA, A. G.; ATAIDE FILHO, P. F. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 79, p. 277, 2005.

VAN KREVELEN, W. C.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F. *Fuel*, v. 30, p. 253, 1951.

VETTER, W. E. ed. ISLER, O. *Birkhäuser*, Basel Switzerland, p. 189, 1971.

WENDLANT, W. W.; SÉSTAK, J.; SATAVA, V. *Thermochimica Acta*, v. 7, p. 333, 1973.