**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Ronaldo Spezia Nunes

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DE ALGUNS ADITIVOS ALIMENTARES
POR TG/DTG, DTA e DSC**

**São Carlos
2009**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudo do comportamento térmico de alguns aditivos
alimentares por TG/DTG, DTA e DSC

Ronaldo Spezia Nunes

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

São Carlos
2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às três mulheres de minha vida:
mãe Rosana,
esposa Ana Lucia
minha filha Cecília.
Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Desejo que aqui fiquem os meus sinceros agradecimentos ao Instituto de Química de São Carlos – USP por proporcionar total apoio aos seus alunos de graduação e pós-graduação.

A todos os docentes do IQSC que, de uma maneira ou de outra, me transmitiram um pouco de seus vastos conhecimentos.

Agradeço imensamente as bibliotecárias e funcionárias da Biblioteca Prof. Johannes Rüdiger Lechat, pessoas altamente capacitadas que não deixaram uma vez se quer, de atender com paciência, agilidade e precisão todos os meus pedidos.

Aos técnicos da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) por todas as análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela atenção e liberação do espaço de trabalho disponibilizado. Sem dúvida, se ele não tivesse acolhido gentilmente todos os alunos do Prof. Éder, certamente este e outros trabalhos, não teriam sido realizados.

Agradeço à Ajinomoto Interamericana Ind. e Com. Ltda, em especial às Dras. Kelen Bulos e Elisabete Gurgel, pessoas extremamente atenciosas que intermediaram todo o processo de doação do inosinato dissódico e a mistura 1:1 de guanilato dissódico e inosinato dissódico. Muito obrigado pelo apoio e pela disposição em nos ajudar.

Aos amigos e amigas do Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) e do Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP), informalmente conhecido como laboratório 14 (Lab 14) que juntos discutíamos, conversávamos, trabalhávamos e, principalmente, nos

divertíamos. Não colocarei os nomes para não cometer o erro de esquecer alguém e, espero que todos e todas, sintam-se fortemente abraçados e agradecidos pela ajuda prestada. Apenas uma exceção será feita, quero agradecer meu amigo Fernando (Avaré), pois como eu, “pelejou” durante o carnaval para terminar sua dissertação, foram horas e horas de muito suor e dor de cabeça, sem contar a fome!

Agradeço de coração Rafael Fonseca Pereira, o Rafa, aluno de iniciação científica que me ajudou com muita paciência e perseverança em praticamente todo o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço à Maria Lucia Masson que, nesses últimos quatro anos e, principalmente durante o período de redação desta tese, sempre nos ajudou cuidando da Cecília enquanto eu e a Ana trabalhávamos.

Agradeço a Deus por ter me dado uma mãe tão maravilhosa que, mesmo sozinha, criou três filhos sempre com o pensamento de mantê-los na escola. Creio que o que sou hoje devo a ela, mulher guerreira e dedicada na formação dos filhos. Dona Rosana, apesar de não gostar do “dona”, é uma pessoa fantástica!

Aos irmãos Renato e Rodolfo, homens de ótimos corações que sempre me apoiaram e nunca faltaram com companheirismo, amizade e amor.

É até difícil falar o que sinto, pois, se não fosse a Ana Lúcia, pessoa maravilhosa, provavelmente não teria conseguido obter força e incentivo necessários para continuar e não desistir. Quero agradecer a minha esposa por sempre ter acreditado em mim e por ter compreendido diversos momentos de ausência. Sei que tenho vários defeitos para serem minimizados, mas te agradeço por ter me feito um homem melhor.

Para a minha filha Cecília fica um enorme abraço, beijo e obrigado, pois, nos dias em que saía do laboratório estressado, com raiva, bravo e desanimado, sempre

ao chegar em casa tinha um sorriso e um beijo revigorante. E após uma longa sessão de desenhos (Kirikou, Moranguinho, Barbie e Cocoricó entre outros) me fazia sentir o homem mais forte e feliz do mundo.

Lógico que não poderia esquecer de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, que sempre soube compreender minhas dificuldades me apoiando, incentivando, dando conselhos e, principalmente, me ensinando.

Simplesmente Tadeu, como a amizade, após oito anos trabalhando juntos, me permitiu chamar. Pessoa altamente capacitada e dedicada. Quero sinceramente dizer que você sempre será meu eterno orientador. Fica aqui minha imensa amizade, carinho, confiança e respeito. Muito obrigado por toda a sua ajuda e dedicação.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.1:** Espectros de absorção na região do infravermelho para o H₂glu, a) material recristalizado (experimental), b) Base de dados do equipamento (Biblioteca Aldrich)..... 54
- Figura 5.2:** Curvas TG/DTG do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α-alumina..... 55
- Figura 5.3:** Curva DTA do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α-alumina..... 56
- Figura 5.4:** Curvas TG/DTG do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α-alumina..... 57
- Figura 5.5:** Curva DTA do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α-alumina..... 57
- Figura 5.6:** Curva DSC do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 25 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, 2 mg de massa de amostra, suporte de amostra de alumínio hermeticamente fechado com furo central..... 58
- Figura 5.7:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido piroglutâmico (a) retirado da base de dados do equipamento e (b) obtido do produto de decomposição térmica do ácido glutâmico coletado a 200 °C..... 61
- Figura 5.8:** Curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento para o estudo cinético de decomposição térmica do H₂glu, (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10 e (d) 15 °C min⁻¹. Atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α-alumina..... 67

Figura 5.9: Curvas DTG obtidas em diferentes razões de aquecimento para o estudo cinético de decomposição térmica do H_2glu , (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10 e (d) 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.....	68
Figura 5.10: Relação da E_a (energia de ativação) com α (fração conversional de H_2glu) durante o primeiro processo de decomposição térmica.....	71
Figura 6.1: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sais monossubstituídos de (a) lítio, (b) sódio e (c) amônio.....	76
Figura 6.2: Curvas TG/DTG dos sais monossubstituídos de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.....	77
Figura 6.3: Curvas DTA dos sais monossubstituídos de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.....	78
Figura 6.4: Espectro de absorção na região do infravermelho do produto de decomposição do sal monossubstituído de sódio coletado em 200 $^{\circ}\text{C}$	81
Figura 6.5: Espectros de absorção na região do infravermelho (a) resíduo do H_2glu coletado a 200 $^{\circ}\text{C}$, (b) resíduo do NH_4Hglu coletado a 200 $^{\circ}\text{C}$ e (c) espectro do Hpyr retirado da literatura ⁴²	83
Figura 6.6: Curvas DSC dos sais monossubstituído de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio hermeticamente fechado com furo central na tampa.....	85
Figura 6.7: Curvas DSC do H_2glu (a) e do sal monossubstituído de amônio (b), atmosfera dinâmica de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio hermeticamente fechado com furo central na tampa.....	86

Figura 6.8: Curva DSC de aquecimento e resfriamento consecutivos do sal monossubstituído de amônio, em atmosfera dinâmica de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio hermeticamente fechado com furo central na tampa.....	87
Figura 7.1: Espectros de absorção na região do infravermelho para os sais dissustituídos de lítio e sódio obtidos em pastilhas de KBr a 1 %.....	91
Figura 7.2: Curvas TG/DTG para o sal Li_2glu em atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 mL min^{-1}) utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 mg de massa de amostra em suporte de α -alumina.....	92
Figura 7.3: Curvas TG-DTA para o sal Li_2glu em atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 mL min^{-1}) utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 mg de massa de amostra em suporte de α -alumina.....	93
Figura 7.4: Curvas TG/DTG do sal Na_2glu em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de aproximadamente 5 mg e suporte de amostra de α -alumina.....	96
Figura 7.5: Curvas TG-DTA do sal Na_2glu em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de aproximadamente 5 mg e suporte de amostra de α -alumina.....	97
Figura 8.1: Curvas TG/DTG dos glutamatos de (a) magnésio, (b) cálcio, (c) estrôncio e (d) bário, em razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.....	103
Figura 8.2: Curvas DTA dos glutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, obtidas com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.....	107

Figura 8.3: Curvas DSC dos sais de (a) magnésio, (b) cálcio, (c) estrôncio e (d) bário, obtidas com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de -65 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 2 mg em suporte de amostra de alumínio hermeticamente fechado com furo central.....	109
Figura 8.4: Espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos aquecidos e coletados a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos sais de metais alcalino-terrosos do ácido glutâmico obtidos sob pastilha de KBr entre 4000 e 400 cm^{-1} , (a) $\text{Mg}(\text{Hglu})_2$, (b) $\text{Ca}(\text{Hglu})_2$, (c) $\text{Sr}(\text{Hglu})_2$ e (d) $\text{Ba}(\text{Hglu})_2$	111
Figura 8.5: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido piroglutâmico retirado da biblioteca Aldrich	112
Figura 9.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do IMP-2Na obtido em pastilha de KBr.....	117
Figura 9.2: Curva TG/DTG do IMP-2Na sob atmosfera de ar com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 10 mg de amostra em suporte de amostra de α -alumina.....	118
Figura 9.3: Curvas DTG do IMP-2Na com a utilização de diferentes massas de amostra, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) 3 ; (b) 5 ; (c) 7 ; (d) 10 e (e) 15 mg	120
Figura 9.4: Curvas TG do IMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	121
Figura 9.5: Curvas DTG do IMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	122
Figura 9.6: Espectros de absorção na região do infravermelho do IMP-2Na em pastilha de KBr, (a) como recebido, (b) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	123
Figura 9.7: Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo do IMP-2Na obtido sob ar a 850°C	124

Figura 9.8: Curva DTA obtida para o sal IMP-2Na em razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar (vazão de 100 mL min^{-1}) e massa de amostra de 10 mg.....	125
Figura 10.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do GMP-2Na obtido com pastilha de KBr.....	129
Figura 10.2: Curva TG/DTG do GMP-2Na sob atmosfera de ar com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando 10 mg de amostra em suporte de α -alumina.....	130
Figura 10.3: Curvas TG do GMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	132
Figura 10.4: Curvas DTG do GMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	133
Figura 10.5: Espectros de absorção na região do infravermelho (a) GMP-2Na como recebido, e (b) amostra aquecida e coletada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	134
Figura 10.6: Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo final produzido pelo GMP-2Na coletado no suporte de amostra após a realização da curva TG.....	135
Figura 10.7: Curva DTA obtida para o sal GMP-2Na utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar (vazão de 100 mL min^{-1}) e massa de amostra de 10 mg.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Análise elementar para o ácido glutâmico antes e depois da recristalização.....	52
Tabela 5.2: Processos de decomposição, perda de massa e intervalos de temperatura do processo para o ácido glutâmico.....	62
Tabela 5.3: Razão de aquecimento (β), limites de reação (T) e perda de massa (Δm) obtidos das curvas TG sob atmosfera de N ₂ para cálculo de E _a e log A.....	69
Tabela 5.4: Valores da fração conversional (α), energia de ativação (E _a), fator pré exponencial (log A) e do quociente E _a / RT obtidos a partir da análise cinética da conversão de ácido glutâmico em ácido piroglutâmico.....	70
Tabela 6.1: Resultados da análise elementar realizadas para os sais de metais alcalinos e de amônio monossubstituídos.....	75
Tabela 6.2: Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para o sal monossubstituído de lítio.....	79
Tabela 6.3: Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para o sal monossubstituído de sódio.....	81
Tabela 6.4: Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para os sais monossubstituído de amônio.....	84
Tabela 6.5: Valores de temperatura <i>onset</i> , temperatura de pico e entalpia envolvida dos processos visualizados nas curvas DSC.....	88
Tabela 7.1: Resultados da análise elementar.....	90
Tabela 8.1: Análise elementar dos glutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário.....	102
Tabela 8.2: Temperatura de pico DTA dos glutamatos de bário e estrôncio.....	106

Tabela 8.3: Análise elementar dos produtos aquecidos e coletados dos sais de estrôncio e bário, valores calculados (experimentais).....	113
Tabela 9.1: Resultados da análise elementar.....	116
Tabela 10.1: Resultados da análise elementar.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔH	Variação de entalpia
ΔH_f	Variação de entalpia de fusão
$(NH_4)_2glu \cdot H_2O$	Glutamato de amônio monohidratado
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Adenosina trifosfato
$Ba(Hglu)_2 \cdot 3H_2O$	Diglutamato de bário trihidratado
$Ba(pyr)_2$	Dipiroglutamato de bário
$Ca(Hglu)_2 \cdot 3H_2O$	Diglutamato de cálcio trihidratado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
GMP-2Na	5'-guanilato monofosfato de sódio
H_2glu	Ácido glutâmico
Hpyr	Ácido piroglutâmico
IMP	Ácido inosínico
IMP-2Na	5'-inosinato monofosfato de sódio
Li_2glu	Glutamato de lítio dissubstituído
LiHglu	Glutamato de lítio mono substituído
Lipyr	Piroglutamato de lítio
$Mg(Hglu)_2 \cdot 3H_2O$	Diglutamato de magnésio trihidratado
N_2	Gás nitrogênio
Na_2glu	Glutamato de sódio dissubstituído
NaHglu	Glutamato de sódio monosubstituído monohidratado
Napyr	Piroglutamato de sódio
$NH_4Hglu \cdot H_2O$	Glutamato de amônio monosubstituído monohidratado
PA	Grau analítico
$Sr(Hglu)_2 \cdot 3H_2O$	Diglutamato de estrôncio trihidratado
$Sr(pyr)_2$	Dipiroglutamato de estrôncio
SRC	Síndrome do restaurante chinês
TG	Termogravimetria e/ou curvas termogravimétricas

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração dos reagentes, bem como, qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema sob estudo
E_a	Energia de ativação
$f(\alpha)$	Função do modelo cinético
$k(T)$	Constante de velocidade
$\log A$	Fator pré exponencial
R	Constante dos gases, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
t	Tempo
T	Temperatura
α	Fração conversional
$\beta = dT / dt$	Razão de aquecimento linear

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS e SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 01 – INTRODUÇÃO.....	21
1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Ácido glutâmico.....	24
1.2 Sais do ácido glutâmico.....	26
1.3 Nucleotídeos.....	28
1.4 O 5'-inosinato monofosfato de sódio (IMP-2Na).....	29
1.5 Aditivos alimentares.....	32
CAPÍTULO 02 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	35
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	36
2.1 Análise Térmica.....	36
2.1.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)....	37
2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	37
2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
CAPÍTULO 03 – PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	41

3.1.1 Reagentes e soluções.....	41
3.1.2 Recristalização do ácido glutâmico.....	41
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS MONO E DISSUBSTITUÍDOS DE METAIS ALCALINOS.....	42
3.2.1 Procedimento de síntese dos sais de íons de metais alcalinos e de amônio do ácido glutâmico mono e dissustituídos.....	42
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS DE ÍONS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS.....	43
3.3.1 Procedimento de síntese dos sais de íons de metais alcalino-terrosos.....	44
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	45
3.5 ANÁLISE ELEMENTAR (EA).....	45
3.6 ESTUDOS TERMOANALÍTICOS.....	46
3.6.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	46
3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
3.6.3 Cinética de decomposição.....	47
3.6.4 Obtenção e caracterização dos resíduos finais.....	47
CAPÍTULO 04 – OBJETIVOS.....	49
4.1 OBJETIVOS.....	50
CAPÍTULO 05 – ÁCIDO GLUTÂMICO.....	51
5.1 INTRODUÇÃO.....	52
5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR.....	52
5.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	53
5.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	54

5.5 CARACTERIZAÇÕES DOS INTERMEDIÁRIOS.....	58
5.5.1 Intermediários de decomposição térmica do H ₂ glu.....	59
5.6 ESTUDO CINÉTICO ISOCONVERSIONAL NÃO ISOTÉRMICO.....	62
5.6.1. Determinação da energia de ativação e fator pré exponencial.....	63
5.6.1.1 Fundamentos teóricos.....	63
5.6.2 Resultados e discussão.....	67
5.6.2.1 Avaliação dos parâmetros cinéticos do H ₂ glu.....	67
5.7 CONCLUSÃO.....	72
CAPÍTULO 06 – GLUTAMATOS MONOBÁSICOS DE AMÔNIO, LÍTIO E SÓDIO	73
6.1 INTRODUÇÃO.....	74
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS.....	74
6.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS SAIS.....	77
6.4 CONCLUSÃO.....	88
CAPÍTULO 07 - GLUTAMATOS DIBÁSICOS DE LÍTIO E SÓDIO	89
7.1 INTRODUÇÃO.....	90
7.2 CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS SAIS DISSUBSTITUÍDOS DE METAIS ALCALINOS E DE AMÔNIO.....	90
7.2.1 Análise térmica do sal de lítio.....	92
7.2.2 Análise térmica do sal de sódio.....	95
7.3 CONCLUSÃO.....	97
CAPÍTULO 08 - GLUTAMATOS DE MAGNÉSIO, CÁLCIO, ESTRÔNCIO E BÁRIO, do tipo M²⁺(Hglu⁻)₂	99
8.1 INTRODUÇÃO.....	100
8.2 OBJETIVOS.....	101

8.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	101
8.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
8.4.1 Caracterização dos intermediários.....	110
8.5 CONCLUSÃO.....	113
CAPÍTULO 09 – 5'-INOSINATO MONOFOSFATO DISSÓDICO	114
9.1 INTRODUÇÃO.....	115
9.1.1 O 5'-inosinato monofosfato de sódio (IMP-2Na).....	115
9.2 OBJETIVOS.....	116
9.3 RESULTADOS.....	116
9.3.1 Detalhamento da desidratação.....	119
9.3.2 Caracterização do resíduo.....	124
9.4 CONCLUSÃO.....	125
CAPÍTULO 10 – 5'-GUANILATO MONOFOSFATO DISSÓDICO.....	126
10.1 INTRODUÇÃO.....	127
10.1.1 5'-Guanilato monofosfato de sódio (GMP-2Na).....	127
10.2 OBJETIVOS.....	127
10.3 RESULTADOS.....	128
10.3.1 Detalhamento da desidratação.....	131
10.3.2 Caracterização do resíduo.....	135
10.3 CONCLUSÃO.....	136
CAPÍTULO 11 – CONCLUSÃO GERAL.....	137
11.1 CONCLUSÃO.....	138
REFERÊNCIAS.....	141

RESUMO

NUNES, R. S. **Estudo do comportamento térmico de alguns aditivos alimentares por TG/DTG, DTA e DSC.** 2009. 140 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Estudos termoanalíticos de alguns aditivos alimentares da classe dos realçadores de sabor foram desenvolvidos visando avaliar sua estabilidade e resistência durante o preparo de alimentos a quente assim como investigar os eventuais intermediários de decomposição que poderiam resultar destes processos. Os sais foram obtidos de fontes industriais ou sintetizados e submetidos à caracterização por análise elementar, espectrometria vibracional na região do infra-vermelho, termogravimetria/termogravimetria derivada, análise térmica diferencial e em alguns casos, calorimetria exploratória diferencial. Foram estudados o ácido glutâmico e seus sais de amônio, lítio e sódio mono e dissustituídos. Em todos os casos observou-se uma conversão a piroglutamato após desidratação dos sais monossustituídos, a qual ocorre via a α -carboxila. A estabilidade térmica destes sais foi da ordem de 190-200 °C. No caso dos sais dissustituídos de lítio e sódio não houve conversão ao piroglutamato pois as duas carboxilas estão salificadas. Os glutamatos de magnésio, cálcio estrôncio e bário, também foram preparados e investigados quanto ao seu comportamento térmico. Os sais se formaram na estequiometria 2:1 (ligante:metal), apresentando águas de hidratação em número característico e foram estáveis até 190-200 °C. Finalmente foram estudados os mecanismos de decomposição térmica do inosinato-monofosfato de sódio e do guanilato-monofosfato de sódio, dois nucleotídeos que apresentam a propriedade de realçar o sabor de alimentos. Ambos apresentaram elevado grau de hidratação, para o qual foi possível distinguir mecanismos característicos de desidratação. A decomposição dos sais anidros ocorreu com saída do grupo purínico, seguida da decomposição do restante da molécula e formação de pirofosfato de sódio como resíduo final.

ABSTRACT

NUNES, R. S. **Thermal behavior studies of some food additives by TG/DTG, DTA and DSC.** 2009. 140 f. Thesis (Doctoral) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Thermal analytical studies of some food additives of the flavor enhancer class were developed in order to evaluate their stability and resistance to the hot cooking process, as well as to identify the intermediaries of thermal decomposition that could remain at the end of such processes. The salts were obtained from industrial sources or synthesized and characterized by elemental analysis, infra-red spectroscopy, thermogravimetry/derivative thermogravimetry, differential thermal analysis and in some opportunities to differential scanning calorimetry. The glutamic acid and its ammonium, lithium and sodium salts mono and disubstituted were investigated. In all cases a conversion to pyroglutamate has been observed in the free acid and its monosubstituted salts after dehydration. The conversion undergoes by the α -carboxyl group. The thermal stability was observed to be as high as 190-200 °C. In the case of the lithium and sodium disubstituted salts any conversions to pyroglutamates were observed, once both carboxyl groups were salified. Magnesium, calcium, strontium and barium glutamates has also been synthesized and investigated in relation to its thermal behavior. The salts were formed in the 2:1 stoichiometry (ligand:metal), presenting hydration waters in a characteristic content and showed to be stable up to 190-200 °C. Finally the thermal decomposition mechanisms of dissodium inosinate-monophosphate and dissodium guanilate-monophosphate two nucleotides with flavor enhancement properties in food were also investigated. Both presented high degree of hydration, to which it was possible to propose a water release mechanism. The decomposition of the anhydrous salts occurred with release of the purine group followed by the decomposition of the rest of the molecule generating sodium pyrophosphate as residue.

Capítulo 01

Introdução

1. INTRODUÇÃO

As proteínas são constituintes de todos os organismos vivos. Segundo Raw¹ as proteínas se originam dos seres vivos e a sua presença, em qualquer tipo de matéria, indica sempre que esta é ou foi um ser vivo, ou uma substância produzida por um ser vivo.

As proteínas são as moléculas mais abundantes e funcionalmente diversas nos sistemas biológicos. Praticamente, todos os processos vitais dependem desta classe de moléculas.

O termo proteína (do grego *protios*, de primeira classe) foi atribuído no ano de 1838 por G. J. Mulder, um bioquímico holandês, a uma classe de substâncias, que reconheceu ser de grande importância²:

Todas as proteínas são polímeros cujos monômeros são os α -aminoácidos unidos por ligações peptídicas e, qualquer proteína ingerida intencionalmente ou não, pode ser considerada como proteína alimentar. A quantidade de aminoácido presente nas proteínas e sua disponibilidade determinam sua qualidade nutricional.^{1,3,4}

Os aminoácidos são compostos químicos que contêm, tanto um grupo carboxílico, como um grupo amino. Os aminoácidos mais comuns apresentam a seguinte fórmula estrutural geral, representada por:^{3,4}

em que o grupo amino, o hidrogênio e o radical R estão ligados ao átomo de carbono em posição alfa em relação ao grupo carboxila. As propriedades físicas e químicas que os aminoácidos apresentam em comum são devidas à presença dos grupos carboxila e amino e de seu arranjo espacial. As propriedades particulares de cada aminoácido são devidas à presença dos diferentes radicais R.²

Apenas os vegetais são capazes de produzir os aminoácidos necessários à constituição de suas proteínas. Os animais obtêm os aminoácidos pela ingestão de proteínas que são hidrolisadas durante a digestão. Assim, a partir da digestão os alimentos fornecem os aminoácidos essenciais ao organismo.

Entre os vinte aminoácidos necessários para a síntese de proteínas corporais dez são chamados **essenciais**, isto é, eles não podem ser sintetizados nos seres humanos em uma velocidade adequada. Destes dez, oito são essenciais em qualquer situação, enquanto dois (arginina e histidina) são requeridos somente durante períodos de crescimento rápido dos tecidos, característico da infância ou na recuperação de uma doença.⁵

Cada aminoácido, exceto a prolina, possui um grupo carboxila, um grupo amino e uma cadeia lateral distinta, ligados a um átomo de carbono. Em pH plasmático, aproximadamente 7,4, o grupo carboxila está dissociado, formando o íon carboxilato carregado negativamente, enquanto o grupo amino fica protonado.^{1,2,5}

O carbono alfa de cada aminoácido está ligado a quatro grupos químicos diferentes assim, é um átomo de carbono quiral ou opticamente ativo. Os aminoácidos portanto, podem existir em duas formas designadas *D* e *L* que são imagens espelhadas entre si. As duas formas, em cada par, são denominadas estereoisômeros, isômeros ópticos ou enantiômeros. Todos os aminoácidos

encontrados em proteínas são de configuração *L*. Entretanto, os *D*-aminoácidos são encontrados em alguns antibióticos e em paredes celulares bacterianas.^{1,2}

Os aminoácidos, em solução aquosa, contêm grupos carboxila α -amino, fracamente ácidos e, grupos amino, fracamente básicos. Além disso, os aminoácidos ácidos e básicos contêm grupos ionizáveis em sua cadeia lateral. Assim, tanto o aminoácidos livres, quanto alguns aminoácidos combinados nas ligações peptídicas podem, potencialmente, agir como tampão.⁵

Os aminoácidos ainda podem ser classificados como cetogênicos ou glicogênicos de acordo com a natureza de seus produtos metabólicos finais. Os cetogênicos são aqueles cujo catabolismo origina acetoacetato ou um de seus precursores, acetil CoA ou acetoacetil CoA, enquanto que os glicogênicos originam o piruvato ou um dos intermediários do ciclo de Krebs.⁵

1.1 Ácido glutâmico

O ácido glutâmico (H_2glu), um aminoácido não essencial foi, primeiramente, isolado do glúten do trigo em 1866 por Ritthausen. O H_2glu é abundante em muitas proteínas, mas está presente em conteúdo relativamente elevado em proteínas do leite (21,7 %), trigo (31,4 %), milho (18,4 %) e soja (18,5 %).⁶ Sua estrutura é apresentada abaixo.

O ácido *L*-glutâmico é o aminoácido mais abundante na forma livre e está amplamente presente no cérebro como um dos maiores neurotransmissores excitatório do sistema nervoso central de vertebrados. Quando a concentração de glutamato no cérebro alcança níveis acima do fisiológico, ele se torna tóxico aos neurônios que contém os receptores de glutamato. A maior parte de ácido *L*-glutâmico encontrado no cérebro é devido à conversão da *L*-glutamina e intermediários do ciclo de Krebs⁷.

O ácido glutâmico também desempenha um papel importante nas reações das enzimas *transdesaminase* e *transaminase*, transformando-se em ácido α -cetoglutarico. A ligação entre o metabolismo de proteínas e dos carboidratos é feita desta forma.⁸

O ácido glutâmico (H_2glu) está amplamente presente em gêneros alimentícios tanto na forma livre quanto ligado a proteínas. Se apresenta em duas formas isoméricas óticas, sendo apenas a forma livre, na configuração *L*, que apresenta propriedades de realçar o sabor dos alimentos (do inglês *flavor enhanced*) e, por essa razão, ele é amplamente usado como realçador de sabor pela indústria de alimentos.⁶ Já a forma *D* de alguns aminoácidos são usualmente encontrados em alguns antibióticos e em paredes celulares bacterianas.^{1,2}

Tem sido sugerido que os aminoácidos excitatórios (ác. glutâmico e aspártico) podem desenvolver um papel importante na fisiopatologia do mal de Parkinson. Além disso, diversos autores indicam o glutamato de sódio como um co-fator ou um fator agravante para outras doenças neuro-degenerativas, como por exemplo, Alzheimer e esclerose lateral amiotrófica.⁹

1.2 Sais do ácido glutâmico

Os sais do ácido glutâmico são importantes intensificadores para o sabor dos alimentos. A adição de molhos, queijos (especialmente o parmesão), tomate, cogumelos, carne, peixe e vegetais contendo glutamato aos alimentos aumentando os níveis de glutamato. Desde o início do século 20, o glutamato de sódio (NaHglu) tem sido comercialmente produzido para o uso de realçador de sabor e existe uma ampla evidência que a adição adequada de NaHglu aumenta a sua palatabilidade e consumo.¹⁰

O ácido glutâmico é um componente de incidência frequente em proteínas naturais e ocorre na forma livre em uma variedade grande de vegetais, carnes e produtos marinhos. Os intervalos variam entre 6,7 e 658 mg/100 g em comida fresca para 0,05 a 6830 mg/100 g em alimentos processados. O glutamato também desenvolve um papel essencial em muitos processos metabólicos. Estudos mostram que o corpo humano utiliza o glutamato para a transmissão dos impulsos nervosos no cérebro.¹¹

Embora a adição de NaHglu aumente a salinidade dos alimentos devido ao sódio, isto não ocorre para as outras mudanças sensoriais e hedônicas. Sopas contendo glutamato adicionado foram preferidas às aquelas sem a sua adição, mesmo quando a quantidade de Na⁺ era equivalente. Há evidências consideráveis que a qualidade do sabor associada ao glutamato em alimentos, conhecido como *umami*, é reconhecida e codificada como uma única qualidade pelo sistema gustativo.¹²

Em 1968, Kwok descreveu em uma carta para o *New England Journal of Medicine* sua experiência com o início de uma dormência no pescoço, irradiando para os braços e as costas, acompanhada por uma fraqueza e palpitações. Ele

sugeriu que a causa poderia ser algum componente do vinho culinário, um elevado teor de sal no alimento ou o glutamato de sódio que foi usado. Esta carta desencadeou um dilúvio de histórias semelhantes e uma atenção centrada no NaHglu como o agente causador.¹³

Experimentos envolvendo administração direta de NaHglu definiram mais claramente um conjunto de sintomas que veio a ser a chamado de Síndrome do Restaurante Chinês (SRC). Descrito como uma sintomática complexa constituída por “queimação” ou calor, pressão ou aperto e de dormência ou zumbidos confinados na face, pescoço, tórax superior, ombros e braços. Às vezes, essas sensações são acompanhadas por dor no peito. Tipicamente, as sensações aparecem de 15-20 minutos após a ingestão de NaHglu e desaparece em duas horas.¹³

Na época em que houve este intenso interesse na SRC, evidências da toxicidade do NaHglu foram detectadas no sistema nervoso dos roedores. O glutamato, administrado em grandes quantidades, em rotas não alimentares em ratos jovens, produz uma lesão específica no hipotálamo causando alterações funcionais em termos de reprodução, capacidade de regulação e de peso corporal. No entanto, essa lesão não pode ser produzida na maturidade, nem nos animais imaturos, quando o glutamato está incorporado na dieta.¹³

Os sais de amônio, cálcio, magnésio e potássio do ácido glutâmico, bem como o próprio ácido, são usados principalmente, em formulações para dietas no caso de pessoas que não podem ingerir Na^+ . Em solução aquosa todos os glutamatos apresentam o sabor *umami* somado com um sabor aditivo: amargo para K^+ e Mg^{2+} , azedo para NH_4^+ e Ca^{2+} ; salgado para o Na^+ e fortemente azedo para o ácido glutâmico.¹⁴

1.3 Nucleotídeos

Em todos os seres vivos existe um grupo de substâncias conhecidas como *bases nitrogenadas*. São as purinas e as pirimidinas. Essas bases se ligam a uma ribose para formar um nucleosídeo e este a um, dois ou três grupos fosfatos para formar os nucleotídeos. Como o fosfato está ligado ao quinto carbono da ribose, eles são chamados de 5'-nucleotídeos. O mais comum dos nucleotídeos é a adenosina trifosfato (ATP) que é o nucleotídeo fundamental para a transferência de energia em todos os processos vitais, como a contração muscular.¹ A fórmula estrutural do ATP pode ser representada por:

Os ribonucleosídeos e os desoxirribonucleosídeos fosfato (nucleotídeos) são essenciais para todas as células. Sem eles, nem o DNA nem o RNA poderiam ser produzidos e, assim, as proteínas não poderiam ser sintetizadas e nem as células poderiam proliferar.

Os nucleotídeos também servem como transportadores de intermediários ativados na síntese de alguns carboidratos, lipídios e proteínas e são componentes estruturais de uma série de coenzimas essenciais, como a coenzima A, FAD, NAD⁺ e NADP⁺. Além disso, os nucleotídeos desempenham papel importante como “moedas de energia”, na célula. Finalmente, os nucleotídeos são compostos reguladores necessários para muitas das rotas do metabolismo intermediário, inibindo ou ativando enzimas-chave.⁵ A estrutura geral de um nucleotídeo é:

Os nucleotídeos são ésteres de ácido fosfórico e nucleosídeos. Uma das nomenclaturas dos nucleotídeos considera-os como fosfato de nucleosídeos, por exemplo, citidina monofosfato. Visto que a ribose dos nucleosídeos apresenta 3 grupos hidroxila respectivamente nos carbonos 2', 3' e 5', podem ser formados 3 mono fosfatos de nucleosídeo ou nucleotídeo.²

1.4 O 5'-inosinato monofosfato de sódio (IMP-2Na)

O ácido inosínico (IMP) é um derivado da base purínica inosina, sendo um dos intermediários da decomposição da adenosina trifosfato, apresentando características físicas de um composto com aspecto umedecido de sabor azedo agradável. Entre outras aplicações é usado como realçador de sabor em processos de fabricação de alimentos, sozinho ou em associações com outros sais de glutamatos e guanilato.^{6,15}

O 5'-inosinato monofosfato de sódio (IMP-2Na) tem como propriedade ser um forte realçador de sabor e, por isso, tem sido usado em alimentos industrializados e caseiros, não apenas no Japão, como em todos os países. O IMP-2Na se apresenta na forma de cristais brancos ou esbranquiçados, inodoros, contém sete águas de hidratação, é bastante solúvel em água e apresenta sabor característico. Conta com estabilidade térmica razoável, sendo que, não se decompõe sobre condições usuais no preparo de alimentos e estocagem.⁶

Derivado de espécies minerais, animais, vegetais ou fungos é um dos principais componentes do sabor em alimentos de origem animal e vegetal, contribuindo para a sensação de sabor salgado.¹⁶

O sentido químico do paladar é importante para a localização das fontes de alimentos, manutenção do equilíbrio nutricional e evita substâncias tóxicas ou nocivas. Muitas substâncias produzem a sensação de sabor, mas há poucas com os sabores primários.¹⁷

O sentido denominado “*sabor*” foi definido por Hall (1968) como a sensação produzida por uma substância quando esta atinge a língua e é percebida, principalmente pelo sentido do gosto e do odor e também pela atuação dos receptores tátil e de temperatura da língua. O sabor também indica um somatório de características de um material o qual produz esta sensação e esta definição torna clara que isto é uma propriedade do material (alimento), bem como, do mecanismo receptor.¹⁸

O termo “sabor”, usado neste contexto, é um termo impreciso frequentemente usado para descrever a detecção de moléculas pelos receptores localizados nas células gustativas receptoras e refere-se à descrição da qualidade do alimento percebida por um indivíduo após esta detecção, e descreve a experiência geral

sobre o alimento, e alcança muito além do que apenas a estimulação dos receptores gustativos mas, também pela textura, a liberação de sabor, os sentidos do olfato e oral.¹⁹

Cada percepção primária de sabor (doce, ácido, salgado e amargo) é tipicamente associada a uma categoria diferente de alimento. O doce, por exemplo, é associado aos carboidratos e a sucrose é geralmente aceita como substância doce protótipo. Outro sabor importante, “*umami*” (grosseiramente traduzido como gosto bom ou salgado), é considerado sabor primário para as culturas asiáticas, mas a ciência ocidental tem sido relutante em aceitá-lo como um sabor primário.¹⁷

No entanto, o sabor *umami* sinaliza a presença de uma dieta com proteínas e está associada com alimentos ricos em proteínas como carnes, peixes, vegetais e queijos²⁰. Pode também aumentar a palatabilidade dos alimentos e, assim, a ingestão alimentar. Outros pesquisadores argumentam que é extremamente valioso o conhecimento sobre o sabor *umami* como ferramenta para ajudar a melhorar a ingestão alimentar de pessoas que, muitas vezes, não se alimentam adequadamente e, portanto, possuem deficiências na dieta (por exemplo, diabéticos e idosos).²¹

O estímulo do sabor *umami* é geralmente atribuído ao glutamato de sódio (NaHglu) e também ao sabor de dois 5'-ribonucleotídeos monofosfatos, o 5'-inosinato monofosfato e o 5'-guanilato monofosfato (GMP-2Na), bem como, a alguns L aminoácidos.

Há duas características que definem o sabor “*umami*”^{20,22}. A primeira é a qualidade única do sabor e a segunda é a interação sinérgica entre as substâncias com propriedades de sabor *umami* tal como o glutamato de sódio com o IMP-2Na ou GMP-2Na.

O sinergismo é observado quando a intensidade da resposta ao estímulo do sabor para a mistura é maior do que a soma das respostas para os componentes individualmente. Nos humanos, ambos nucleotídeos, potencializam a percepção da intensidade do NaHglu e de outros L-aminoácidos.²³

A possibilidade de que a sinergia ocorra em ambiente natural, parece provável porque IMP é frequentemente encontrado em alimentos, assim como, NaHglu ou *l*-aspartato.^{22,24}

1.5 Aditivos alimentares

O Código Nacional de Saúde pelo Decreto-Lei nº 986 de 21 de outubro de 1969 conceitua que:²⁵

“alimento é toda substância ou mistura de substâncias, no estado sólido, líquido, pastoso ou qualquer outra forma adequada, destinada a fornecer ao organismo humano os elementos normais à sua formação, manutenção e desenvolvimento.”

A totalidade dos alimentos é constituída de substâncias químicas denominadas glicídios, protéicos, lipídios, vitaminas, sais minerais e água. Além desses componentes naturais dos alimentos, produtos químicos adicionais podem ser incorporados, direta ou indiretamente, durante o cultivo, estocagem ou processamento.²⁵

Esses produtos adicionados intencionalmente durante o processamento do alimento ou em fases anteriores são denominados aditivos alimentares e podem permanecer como resíduos não previstos. Toda presença de substâncias estranhas nos alimentos industrializados tem sido associada à área de jurisdição dos aditivos e

exige controle analítico rígido de todos esses materiais.²⁵ Tal controle é importante para que se mantenha em níveis tais que respeitem a saúde do consumidor e a qualidade nutricional do alimento.

O aditivo químico ou aditivo alimentar é objeto de preocupação mundial dado o aspecto atual da tecnologia de alimentos. De acordo com um Comitê Misto da FAO/OMS (*Food Agriculture Organization/ Organização Mundial da Saúde*):

“aditivos alimentares são matérias não nutritivas que se incorporam intencionalmente aos alimentos, em geral em pequena quantidade, para melhorar seu aspecto, seu sabor, sua consistência ou suas propriedades de conservação”.

Todavia, o aumento crescente do número de produtos químicos que se empregam ou se pretende empregar nos alimentos, impõe às autoridades sanitárias e outros organismos oficiais, a obrigação de decidir se tais substâncias devem ou não ser empregadas.²⁵

Aditivos alimentares são adicionados em quase todos os alimentos visando também prevenir a degradação e estender o seu tempo de consumo atuando, tanto pela inibição do crescimento, quanto na atividade metabólica dos microorganismos.¹⁷

O uso de aditivos vem se tornando cada vez mais comum com a demanda para alimentos com extenso tempo de validade. Os aditivos são necessários desde o crescimento da indústria alimentícia, sendo o alimento processado e comercializado em diferentes regiões, permitindo que por diversos dias ou semanas o mesmo se preserve antes de ser consumido.¹⁷

Muitos alimentos contêm dois ou mais aditivos diferentes. Para maximizar a ação antimicrobiana são utilizados os conservantes; para conferir ou intensificar a cor

natural dos alimentos, utiliza-se os corantes; para realçar o odor do alimento, os aromatizantes são adicionados; para realçar o sabor, usam-se os realçadores de sabor. O uso de uma mistura de aditivos ajuda também a prevenir os efeitos adversos de uma alta concentração de um mesmo aditivo.²⁶

Flavorizantes são substâncias químicas ou mistura de substâncias acrescentadas a um alimento ou medicamento para suplementar ou modificar seu “flavor” próprio ou mascarar o original. “Flavor” é uma palavra da língua inglesa sem tradução para o português que descreve uma sensação complexa. É a integração da sensação de odor, sabor, textura etc.²⁵

Capítulo 02

Fundamentos Teóricos

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Análise Térmica

Análise Térmica foi definida por MACKENZIE²⁷ como:

“Um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação, é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.”

Esta definição foi aceita pela confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em 1965.

A Análise Térmica apresenta muitas vantagens, dentre elas, a possibilidade do uso de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, normalmente não há necessidade de preparo químico de amostra e apresenta aplicação em diversas áreas, tais como: alimentos, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, vidros, polímeros, dentre outras.²⁸

No presente trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), as quais são descritas sucintamente a seguir.

2.1.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A variação de massa que ocorre na amostra é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura.

Os resultados deste tipo de análise são curvas nas quais se observam variações de massa quando se origina produtos voláteis ou que se incorporem átomos da atmosfera gasosa, formando um produto respectivamente mais leve ou mais pesado do que o original. A Termogravimetria Derivada correspondente à derivada primeira da curva TG.

Os trabalhos mais comuns utilizam o modo não isotérmico, isto é, aquele no qual um programador submete a amostra a uma variação constante de temperatura enquanto se monitora a massa da amostra.

Para que haja uma comparabilidade nos resultados, é necessário descrever com detalhes as condições experimentais e o histórico da amostra.²⁹

A forma adequada desta apresentação e uma sugestão de nomenclatura para a Língua Portuguesa, foram preparadas e apresentadas por IONASHIRO & GIOLITO^{30,31}. Estas sugestões são recomendadas pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC).*

2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial, do inglês “*Differential Thermal Analysis*”, é a técnica termoanalítica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra

* www.abratec.com.br

e uma substância termicamente inerte de referência, enquanto ambas são submetidas ao aquecimento ou resfriamento sob razão constante.^{32,33}

As mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas de caráter endotérmico ou exotérmico, devido a mudanças de estado, mudanças de estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação e outras reações químicas. De maneira geral, transições de fase, desidratação, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos enquanto que a cristalização, oxidação e outras reações de decomposição, produzem efeitos exotérmicos.^{32,33}

2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*, do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”, é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência que são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963 para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin-Elmer.²⁸

De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor.³⁴

Através dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução

etc., capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição, produzem efeitos endotérmicos enquanto que, cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição, produzem efeitos exotérmicos.³⁴

Capítulo 03

Parte Experimental

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA) e usados sem purificação prévia, exceto quando descrito abaixo.

Para a realização deste trabalho, utilizou-se como reagentes o ácido *L*-glutâmico (H_2glu – VETEC), hidróxidos de lítio (LiOH - Merck), sódio (NaOH - Merck), potássio (KOH - Merck), amônio (NH_4OH - Merck), magnésio ($Mg(OH)_2$ - VETEC), cálcio ($Ca(OH)_2$ - Synth), bário ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ - Synth) e o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$ – Riedel-de-Haën).

Utilizou-se também brometo de potássio (KBr – Spectrum) de grau espectroscópico no preparo das pastilhas para as análises de infravermelho (FTIR).

3.1.2 Recristalização do ácido glutâmico

O processo de recristalização do ácido glutâmico consistiu da preparação de uma solução super saturada a temperatura ambiente, a qual foi transferida para um balão de fundo redondo e aquecida lentamente, em manta, até a completa solubilização do material. Essa solução foi deixada em repouso.

Durante o resfriamento ocorreu a precipitação do ácido glutâmico, o material recristalizado foi separado por filtração em funil de placa de vidro sinterizado e caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho,

termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Após as devidas caracterizações, esse material foi utilizado como reagente de partida para a obtenção dos sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS MONO E DISSUBSTITUÍDOS DE METAIS ALCALINOS

Os sais mono e dissustituídos de metais alcalinos do ácido glutâmico foram sintetizados, realizando-se reações ácido/base, obedecendo-se as devidas proporções estequiométricas entre o ácido glutâmico e os respectivos hidróxidos.

3.2.1 Procedimento de síntese dos sais de íons de metais alcalinos e de amônio do ácido glutâmico mono e dissustituídos

As quantidades adequadas dos hidróxidos e do ácido glutâmico foram pesadas e solubilizadas separadamente no menor volume de água possível. As soluções que continham o ácido glutâmico permaneceram sob agitação magnética enquanto eram preparadas as soluções dos hidróxidos.

As respectivas soluções alcalinas foram adicionadas aos frascos que continham as soluções de ácido glutâmico deixando sob agitação magnética por 5 minutos. Estas misturas foram transferidas para balões de fundo redondo com capacidade de 100 mL.

Os sais foram obtidos reduzindo-se os volumes em evaporador rotatório. Ao se observar o início da precipitação, retirou-se o sistema e, com a adição de acetona resfriada ao meio reacional, completaram-se as precipitações.

Os precipitados foram filtrados em funil de placa de vidro sinterizada número 4 e lavados novamente com acetona resfriada. Depois de algumas lavagens o material foi colocado em um vidro relógio e seco em estufa à 40 °C, com pressão reduzida para secagem.

Para a obtenção dos sais mono e dissustituídos de amônio, dissolveu-se o ácido glutâmico e adicionou-se diretamente o hidróxido, sempre mantendo a agitação. Adicionou-se acetona, com isso, ocorreu a formação do precipitado. Esta mistura foi levada ao refrigerador onde permaneceu por aproximadamente doze horas para envelhecimento dos cristais. Depois deste período o produto foi filtrado e lavado diversas vezes com acetona para a retirada do excesso de hidróxido do precipitado. O material foi filtrado em funil de placa sinterizada, colocado em um vidro relógio e levado a estufa à 40 °C, com pressão reduzida para secagem.

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS DE ÍONS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS

As sínteses destes sais também se basearam em reações ácido/base, mas devido ao fato dos hidróxidos de metais alcalino-terrosos serem menos solúveis, as sínteses foram realizadas sob efeito da temperatura em sistema de refluxo.

Neste ponto, é importante ressaltar que as sínteses foram realizadas tanto empregando-se a relação estequiométrica de 1:1, como a relação estequiométrica de 2:1 (ácido:base).

O uso desses procedimentos visava determinar qual era a verdadeira composição do sal formado, isto é, se estes cátions divalentes seriam neutralizados pelas duas carboxilas de uma mesma molécula de ácido glutâmico ou se as duas cargas positivas seriam neutralizadas pelas carboxilas α -amino de duas moléculas diferentes de ácido glutâmico, as quais são mais facilmente ionizáveis.³⁵

Os procedimentos de síntese são descritos a seguir.

3.3.1 Procedimento de síntese dos sais de íons de metais alcalino-terrosos

Pesaram-se massas estequiometricamente calculadas, tanto para a relação 1:1 quanto para a 2:1, do ácido glutâmico, dos hidróxidos e do carbonato de estrôncio, os quais foram suspensos em 50,0 mL de água e mantidos sob agitação magnética durante duas horas à temperatura ambiente. Esse procedimento não resultou em solubilização da mistura.

O primeiro procedimento de síntese foi realizado com a relação estequiométrica de 1:1, a mistura foi submetida a um aquecimento de, no máximo 90°C, entretanto um condensador foi colocado no topo do balão para evitar perda de solvente.

O segundo procedimento foi feito usando-se a relação estequiométrica de 2:1 (ácido:base). Nesse caso, ao aquecer a mistura reacional a 90 °C em sistema de refluxo ocorreu solubilização completa dos reagentes. A partir desse momento a mistura foi mantida durante duas horas nessas condições para completar a reação.

Retirou-se a solução do sistema de refluxo e adicionou-se etanol e acetona para provocar precipitação do sal resultante, o que foi confirmado pela turvação da

solução. Reduziu-se o volume do solvente até a secura e o precipitado foi recolhido, lavado e colocado para secar em estufa a 40 °C sob pressão reduzida por 2 horas.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os sais sintetizados foram macerados com KBr na proporção de 1,00 mg de cada sal a ser analisado com 100 mg de KBr e prensados em forma de pastilha com auxílio de uma prensa e, então, analisadas uma a uma na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo 5SXC, da Nicolet, com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para a confirmação das sínteses dos glutamatos a partir do ácido glutâmico.

3.5 ANÁLISE ELEMENTAR (EA)

Além da caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, as amostras foram caracterizadas por análise elementar (EA). As análises foram feitas em um aparelho do tipo CNHS-O, modelo EA-1110, da CE Instruments.

3.6 ESTUDOS TERMOANALÍTICOS

3.6.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico dos compostos foi investigado por TG/DTG e DTA, buscando-se determinar a estabilidade térmica, as etapas de decomposição térmica, as variações de temperatura decorrentes de mudanças físicas ou químicas da amostra e os intermediários e produtos finais de decomposição térmica.

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas simultaneamente em um módulo SDT Q-600 da TA Instruments, sob atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio. A vazão utilizada para cada gás foi de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em intervalo máximo de temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, variando de acordo com a estabilidade do resíduo. Utilizou-se suporte de amostra de alumina, massa de amostra de cinco miligramas para o ácido glutâmico e seus sais de íons alcalinos e quatro miligramas para os sais de íons alcalino-terrosos.

As calibrações da linha de base, da massa e da temperatura do equipamento foram feitas seguindo o manual de calibração e as normas de calibração ASTM.^{36,37}

3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas por DSC em temperatura sub-ambiente, de $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até temperaturas próximas à temperatura do início da decomposição, para investigar a ocorrência de variações de entalpia, decorrentes de processos físicos ou químicos.

As curvas DSC foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Q-10 da TA Instruments, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 25 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em suporte de amostra de alumínio tampado com furo central, massa de amostra de 2,0 ± 0,1 mg, pesadas com precisão de ± 0,0001 g.

As calibrações da linha de base e da temperatura do equipamento foram feitas seguindo o manual de calibração e as normas de calibração ASTM.^{38,39}

3.6.3 Cinética de decomposição

A cinética de decomposição térmica do ácido glutâmico foi realizada seguindo-se a norma ASTM.⁴⁰

Os parâmetros experimentais utilizados foram: massa de amostra em torno de 5 mg, pesada com precisão de ± 0,1 mg, sendo as análises realizadas em suporte de amostra de alumina; intervalo de temperatura de 30 a 700 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 100 mL min⁻¹. As razões de aquecimento adotadas foram de 2,0, 5,0, 10 e 15 °C min⁻¹.

3.6.4 Obtenção e caracterização dos resíduos finais

Sendo a termogravimetria uma técnica essencialmente quantitativa, se faz necessário o uso de técnicas auxiliares para caracterizar os intermediários estáveis e/ou os resíduos de decomposição térmica das amostras.

Devido à pequena quantidade de resíduo das curvas TG, os mesmos foram obtidos de forma preparativa, simulando-se as condições experimentais de aquecimento do TG, em um equipamento de ponto de fusão/cristalização, MA 383, da Marconi, para os intermediários estáveis e em um forno Alumini Top, da EDG, para os resíduos finais obtidos somente em temperaturas maiores de 450 °C.

Os resíduos dos glutamatos de metais alcalinos foram obtidos em cadinho de níquel de 30 mL, e os resíduos dos glutamatos de metais alcalino-terrosos foram obtidos em cadinho de porcelana de 10 mL. Após a obtenção dos resíduos, estes foram caracterizados por FTIR.

Capítulo 04

Objetivos

4.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- Investigar o comportamento térmico do ácido glutâmico, determinando o mecanismo de sua decomposição térmica e parâmetros cinéticos dessa decomposição;
- Sintetizar os glutamatos de cátions de metais alcalinos e amônio, mono e dissustituídos e estudar sua estabilidade térmica e mecanismos de decomposição, caracterizando intermediários e resíduos;
- Sintetizar os glutamatos de cátions de metais alcalino-terrosos, identificar sua estrutura e avaliar sua estabilidade térmica e mecanismos de decomposição, caracterizando intermediários e resíduos;
- Avaliar a hidratação, estabilidade térmica e identificar os intermediários estáveis de decomposição térmica do 5'-inosinato monofosfato de sódio e do 5'-guanilato monofosfato de sódio, nucleotídeos também usados como realçadores de sabor.

Capítulo 05

Ácido Glutâmico

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se os estudos realizados sobre o comportamento térmico do ácido glutâmico com o objetivo de compreender o mecanismo de decomposição térmica usando técnicas de análise térmica como a termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), em associação à espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A estrutura molecular do ácido glutâmico é apresentada a seguir.

5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar realizada para o ácido glutâmico antes e depois da recristalização é apresentada na Tabela 5.1, e mostrou que não há diferenças significativas na composição percentual dos elementos após purificação.

Tabela 5.1: Análise elementar para o ácido glutâmico antes e depois da recristalização

H ₂ glu	exp (calc) / %		
	C	N	H
comercial	41,07 (40,81)	9,92 (9,52)	6,30 (6,16)
recristalizado	40,70	9,46	6,61

5.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Há duas áreas importantes para serem preliminarmente analisadas nos espectros, as regiões entre 4000 e 1300 cm^{-1} e entre 900 e 650 cm^{-1} . Nestas regiões ocorrem as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como OH, NH e C=O. A ausência de absorção nas regiões características dos vários grupos funcionais é habitualmente usada como evidência para a inexistência destes grupos na estrutura⁴¹. Na Figura 5.1 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido glutâmico recristalizado e o espectro do ácido glutâmico obtido da literatura, biblioteca Aldrich.⁴²

Os aminoácidos são caracterizados por uma banda larga e intensa de deformação axial de NH_3^+ na região de 3100 – 2600 cm^{-1} . Bandas múltiplas de combinação e harmônicas estendem a banda até cerca de 2000 cm^{-1} . Nesta região costuma-se observar uma banda proeminente entre 2222 e 2000 cm^{-1} , atribuída a uma combinação das vibrações de deformação angular assimétrica e de oscilação de torção do grupo NH_3^+ , esta última ocorre a cerca de 500 cm^{-1} .

Uma banda fraca de deformação angular assimétrica de NH_3^+ próxima de 1660 – 1610 cm^{-1} e uma banda relativamente forte de deformação angular simétrica próxima de 1550 – 1485 cm^{-1} , também são observadas.

O grupamento carboxilato absorve fortemente em 1600 – 1590 cm^{-1} e mais fracamente em 1400 cm^{-1} . Estas bandas provêm, respectivamente, das deformações axiais, assimétrica e simétrica.

Figura 5.1: Espectros de absorção na região do infravermelho para o H_2glu , a) material recristalizado (experimental), b) Base de dados do equipamento (biblioteca Aldrich)⁴².

Os espectros são muito parecidos mostrando que trata-se do ácido *L*-glutâmico.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

A amostra recristalizada foi submetida à termogravimetria (Figura 5.2), sob atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , no qual pode ser observado um total de três eventos térmicos e que o ácido glutâmico é estável termicamente até,

aproximadamente, a temperatura de 190 °C. Acima desta temperatura ocorre o primeiro evento térmico, com perda de massa de 12,5 % até 205 °C. Um segundo evento ocorre com perda de massa em torno de 59 %, subsequente ao primeiro, referente à queima da matéria orgânica do composto formado durante a primeira etapa. Finalmente, observa-se o terceiro processo, sem produção de resíduo, atribuído à queima total do material carbonizado, com perda de massa em torno de 28,6 %.

Figura 5.2: Curvas TG/DTG do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

Na curva DTA obtida em atmosfera de ar seco (Figura 5.3), pode-se observar dois picos importantes: o primeiro pico endotérmico atribuído a fusão do H_2glu em $206,5 \text{ °C}$ ($T_{\text{onset}} = 204,9 \text{ °C}$, $\Delta H = 124,6 \text{ J mol}^{-1}$) acompanhada de desidratação

(TG: 12,50%; calc.: 12,24%) e outro pico menos proeminente e mais largo em 283,5 °C ($T_{onset} = 252,6$ °C), relacionado à decomposição do produto formado durante o primeiro evento. Os demais picos, todos exotérmicos, atribuídos a decomposição e queima do material carbonizado.

Figura 5.3: Curva DTA do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

Analisando-se as curvas TG e DTA do ácido glutâmico obtidas em atmosfera de N₂ (Figuras 5.4 e 5.5), fica evidente a ausência dos eventos de decomposição oxidativa e carbonização dos produtos, estando somente presentes na DTA os picos de fusão e decomposição, respectivamente em 207,1 °C ($T_{onset} = 204,5$ °C, $\Delta H = 106,5$ J mol⁻¹) e em 281,0 °C ($T_{onset} = 245,7$ °C).

Figura 5.4: Curvas TG/DTG do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

Figura 5.5: Curva DTA do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

A curva DSC do ácido glutâmico (Figura 5.6) obtida no intervalo de temperatura de -50 até 250 °C não apresentou nenhuma transição de fase e foi observado apenas o evento endotérmico de fusão em 206,7 °C ($T_{onset} = 206,1$ °C, $\Delta H_f = 107,5$ kJ mol⁻¹).

Figura 5.6: Curva DSC do ácido glutâmico, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 25 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, 2 mg de massa de amostra, suporte de amostra de alumínio fechado com tampa com furo central.

5.5 CARACTERIZAÇÕES DOS INTERMEDIÁRIOS

Na literatura encontram-se artigos que indicam que o produto formado na primeira etapa de decomposição, após a fusão do H₂glu, é a dicetopiperazina. Em trabalhos publicados por Vlase e colaboradores, a dimerização de dois mols de ácido glutâmico é apontada como a etapa precursora da formação da dicetopiperazina^{43,44}.

Baseados em cálculos estequiométricos Vlase *et al.*^{43,44}, sugeriram a seguinte reação para esta etapa:

Entretanto, no presente trabalho foram identificadas outras possibilidades para esta reação, conforme descrito a seguir, em concordância com o Merk index.⁴⁵

5.5.1 Intermediários de decomposição térmica do H₂glu

Os intermediários de decomposição térmica do H₂glu foram obtidos nas temperaturas indicadas pelas curvas TG (Figura 5.3) aquecendo-se uma determinada massa de amostra em um tubo de vidro de 200 x 20 mm. Finalmente, o produto de decomposição foi retirado, coletado e caracterizado por FTIR.

Durante este procedimento observa-se a fusão do H₂glu em temperatura coincidente com o pico agudo endotérmico em 205 °C que foi visto nas curvas DTA e DSC. Após a fusão, verificou-se a condensação de água nas paredes do tubo.

Com base nestes resultados, a primeira perda de massa foi atribuída à saída de uma molécula de água estrutural, logo após a fusão, representada pelo pico endotérmico acentuado em 205 °C na curva DTA e DSC.

Diferentemente do proposto por Vlase *et. al.*^{43,44}, que propuseram a decomposição via dimerização do ácido glutâmico resultando na formação da dicetopiperazina.

Entretanto, de acordo com o Merk index⁴⁵, a perda de uma molécula de água provocaria a formação do ácido piroglutâmico (Hpyr), conforme representado abaixo:

Ambas as proposições estão concordantes quanto a perda de uma molécula de água por mol de H₂glu e sem uma caracterização adequada com o uso de técnicas auxiliares, é muito difícil afirmar qual é a proposição correta.

Na Figura 5.7, são apresentados os espectros de infravermelho do produto de decomposição térmica do ácido glutâmico a 200 °C e o espectro retirado da The Aldrich Library of FTIR spectra⁴². Ao comparar estes espectros é possível observar que o produto formado durante a decomposição térmica do ácido glutâmico apresenta espectro muito similar ao do ácido piroglutâmico.

Podem ser observadas bandas de absorção em 2724, 1107 e 718 cm⁻¹ relacionadas à amina alifáticas secundárias e bandas atribuídas à carboxila em 1720 e 464 cm⁻¹. Absorção referente à amida também podem ser vistas em 1421 cm⁻¹ (N-C=O) e 1648 cm⁻¹ (C=O).

Figura 5.7: Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido piroglutâmico (a) retirado da base de dados do equipamento e (b) obtido do produto de decomposição térmica do ácido glutâmico coletado a 200 °C.

Baseado nessas evidências espectrais e na semelhança entre os espectros do resíduo e do Hpyr, é possível concluir que o ácido piroglutâmico é produzido durante a decomposição do H₂glu. Depois da formação do Hpyr, a decomposição ocorre em dois processos sucessivos sem apresentar resíduo no suporte de amostra em 700 °C.

Os eventos observados na decomposição do H₂glu são resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Processos de decomposição, perda de massa e intervalo de temperatura do processo para o ácido glutâmico.

Processo	massa/ %		Inter. Temperatura / °C
	exp	calc.	
H ₂ glu → Hpyr + H ₂ O	12,50	12,24	190 - 210
Hpyr → resíduo carbonizado	54,60	-	210 - 377
Queima do resíduo carbonizado	32,73	-	377 - 650

5.6 ESTUDO CINÉTICO ISOCONVERSIONAL NÃO ISOTÉRMICO

O estudo cinético do ácido glutâmico foi realizado usando-se o método isoconversional, não isotérmico, proposto por Flynn-Wall-Osawa⁴⁶⁻⁴⁸. Neste capítulo, o objetivo central foi obter valores dos parâmetros cinéticos de conversão intramolecular do ácido glutâmico em ácido piroglutâmico.

Para o estudo da decomposição térmica de glutamatos de sódio e potássio e benzoatos de potássio e cálcio, usados como aditivos alimentares, Vlase *et al.* usaram o modelo matemático diferencial de Friedman para o tratamento dos dados e obtenção dos parâmetros cinéticos.⁴³

5.6.1. Determinação da energia de ativação e fator pré exponencial

5.6.1.1 Fundamentos teóricos

O método isoconversional de Flynn-Wall-Osawa permite o cálculo da energia de ativação, E_a e do fator pré exponencial, $\log A$, a partir das curvas termogravimétricas (TG) ou de calorimetria exploratória diferencial (DSC).⁴⁹

Em cinética de estado sólido, a concentração molar dos reagentes é frequentemente substituída pela chamada fração conversional α .⁵⁰

$$\alpha_t = \frac{(C_t - C_o)}{(C_\infty - C_o)} \quad 5.1$$

em que C é a concentração dos reagentes, bem como, qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema sob estudo, usando dados termogravimétricos C , pode ser substituída pela massa m . Os subscritos correspondem ao valor no tempo t , no tempo inicial $t = 0$ e no tempo final $t = \infty$, envolvidos no evento térmico sob estudo.

A variação de α em relação ao tempo pode ser expressa na forma da equação diferencial.⁵¹

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad 5.2$$

Em que $k(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é uma função do modelo cinético. Esta função descreve o mecanismo do processo.

Desde que o intervalo de temperatura não seja muito grande, a dependência com a temperatura na maioria das reações obedece a uma equação do tipo de Arrhenius.⁵⁰

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad 5.3$$

Em que A é o fator pré exponencial, E_a energia de ativação e R a constante dos gases, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Para estudos não isotérmicos obtidos a razão de aquecimento linear, $\beta = dT / dt$, pode-se introduzir este novo termo na Equação 5.2 para obter a transformação.⁵²

$$\frac{d_\alpha}{d_t} = \left(\frac{d_\alpha}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dT}{d_t} \right) = \left(\frac{d_\alpha}{dT} \right) \cdot (\beta) \quad 5.4$$

$$\frac{d_\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{(-E/RT)} f(\alpha) \quad 5.5$$

A cinética não isotérmica resolveu um grande problema encontrado em condições isotérmicas, ou seja, da amostra requerer algum tempo para alcançar a temperatura experimental podendo sofrer algumas transformações que afetam o resultado cinético.⁵³

Com base na Equação 5.5 e considerando que A , d_α / dT e E_a são independentes de T e que A e E_a são independentes de α , pode-se obter^{46,47,53}:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot \int e^{(-E/RT)} dT \quad 5.6$$

$$g(\alpha) = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) p(x) \quad x = \frac{E}{RT} \quad 5.7$$

Aplicando logaritmo na expressão 5.7 tem-se⁴⁷:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) + \log p(x) \quad 5.8$$

Doyle^{46,49,54,55} descreveu que para $E / RT \geq 20$, pode ser aproximado para:

$$\log p \left(\frac{E}{RT_i} \right) \cong -2,315 - 0,457 \left(\frac{E}{RT_i} \right) \quad 5.9$$

Substituindo 5.9 em 5.8 obtém-se⁴⁷:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad 5.10$$

Diferenciando a Equação 5.10 e supondo a fração conversional α constante tem-se⁴⁷:

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \cong - \left(\frac{0,457}{R} \right) E \quad 5.11$$

A partir da inclinação do gráfico de $\log \beta$ em função de $1/T$, a energia de ativação pode ser calculada pela Equação 5.11. Para valores entre o intervalo de $20 \leq E/RT \leq 60$, a inclinação a qual o valor médio de 0,457 usado na expressão, varia em torno de $\pm 3\%$ e, conseqüentemente, a energia de ativação possuirá igual variação.

Os pontos das retas correspondem às temperaturas de decomposição térmica T nas razões de aquecimento β utilizadas em cada uma das frações conversionais α adequadamente fixadas no intervalo de $20 \leq E/RT \leq 60$. Considerando-se que a reação ocorra num processo de primeira ordem, o fator pré-exponencial pode ser descrito como:⁵⁶

$$A = \frac{\beta E}{RT_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad 5.12$$

O método permite o cálculo de E e $\log A$ em cada fração conversional α selecionada.

Este procedimento pode ser repetido para outros valores de α , testando a invariabilidade de E e A com relação a α e T independente do modelo cinético $f(\alpha)$ exigindo-se para tal finalidade pelo menos três razões de aquecimento linear β entre $0,5$ e $50^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte⁴⁷.

5.6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6.2.1 Avaliação dos parâmetros cinéticos do H₂glu

As curvas TG do H₂glu (Figura 5.8) foram obtidas em diferentes razões de aquecimento sob atmosfera dinâmica de N₂, em destaque, somente o intervalo de temperatura no qual o evento foi avaliado.

Figura 5.8 Curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento para o estudo cinético de decomposição térmica do H₂glu, (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10 e (d) 15 °C min⁻¹. Atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

A curva DTG (Figura 5.9) apresentou uma taxa de conversão máxima na temperatura de 189,6; 197,6; 205,1 e 209,5 °C nas razões de aquecimento de 2,5;

5,0; 10; e 15 °C min⁻¹. Com o aumento da razão de aquecimento, a taxa de perda de massa pela temperatura foi decrescendo, enquanto a taxa por tempo foi aumentando.

Figura 5.9. Curvas DTG obtidas em diferentes razões de aquecimento para o estudo cinético de decomposição térmica do H₂glu, (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10 e (d) 15 °C min⁻¹. Atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

O método isoconversional descrito no item 5.6.1.1, foi aplicado na determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial da reação de perda de água estrutural que ocorre na conversão do ácido glutâmico em ácido piroglutâmico.

As curvas TG e DTG sob atmosfera de nitrogênio a 2,5; 5,0; 10 e 15 °C min⁻¹ para o ácido glutâmico estão representadas nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.

Foram selecionados os intervalos de temperatura nas razões de aquecimento utilizadas e destes serão obtidos os valores de E e $\log A$, associados aos eventos

térmicos sob análise. Estes intervalos estão representados na Tabela 5.3, a qual apresenta perda em massa das curvas TG, durante o processo de desidratação.

Tabela 5.3: Razão de aquecimento (β), limites de reação (T) e perda de massa (Δm) obtidos das curvas TG sob atmosfera de N_2 para cálculo de E e $\log A$.

Curvas TG / limites de reação			
$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$
2,41	178	191	13,19
4,73	186	200	12,85
9,28	193	208	12,49
14,44	190	212	12,02

O gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$ (Eq. 5.11) fornece uma reta cujos pontos correspondem à coordenada da razão de aquecimento β e à correspondente temperatura de decomposição térmica T em determinado α . A partir da inclinação desta reta foi calculada a energia de ativação, E, e o fator pré-exponencial, $\log A$, conforme as Equações 5.11 e 5.12.

Na Tabela 5.4 estão apresentados os valores da fração conversional ($\alpha / \%$), energia de ativação ($E / \text{kJ mol}^{-1}$), fator pré exponencial ($\log A / \text{min}^{-1}$) e o quociente E / RT obtidos a partir da análise cinética sobre as curvas TG para a reação de perda de uma molécula de água estrutural na formação do ácido piroglutâmico.

A temperatura T usada para o cálculo da relação E / RT foi selecionada entre o intervalo de conversão do ácido glutâmico em ácido piroglutâmico após análise em cada uma das curvas e definiu-se como temperatura de cálculo 190 °C ou 463K.

Tabela 5.4: Valores da fração conversional (α), energia de ativação (E_a), fator pré exponencial ($\log A$) e do quociente E_a / RT obtidos a partir da análise cinética da conversão de ácido glutâmico em ácido piroglutâmico

$\alpha / \%$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{min}^{-1}$	E / RT
22	160,3	16,89	41,64
24	159,8	16,86	41,51
26	159,8	16,9	41,51
28	159,8	16,92	41,51
30	159,5	16,91	41,44
32	159,5	16,94	41,44
34	159,5	16,97	41,44
36	159,2	16,95	41,34
38	159,3	16,99	41,38
40	159,1	16,98	41,33
42	159,2	17,01	41,36
44	159,0	17,01	41,30
46	159,1	17,04	41,33
48	158,8	17,03	41,25
50	158,9	17,06	41,28
52	158,8	17,07	41,25
54	158,9	17,09	41,28
56	158,9	17,11	41,28
58	159,0	17,14	41,30
60	159,0	17,16	41,30
62	159,2	17,21	41,36
64	159,3	17,23	41,38
66	159,3	17,25	41,38
Média $\pm$ (sd)	159,3 $\pm$ (0,4)	17,0 $\pm$ (0,1)	41,4 $\pm$ (0,1)

Portanto, com os valores obtidos para a relação E / RT apresentados na Tabela 5.4, pode-se afirmar que usando a Equação 5.11 obtêm-se valores de E_a dentro do intervalo especificado com variação máxima de 3% para a energia de ativação.

O valor médio da energia de ativação para o intervalo de conversão examinado (30 a 62 %) foi de $159,1 \pm 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o valor médio para o fator pré exponencial de Arrhenius obtido foi de $17,0 \pm 0,1 \text{ min}^{-1}$, confirmam que a variação máxima não ultrapassa 3 %, pois foram obtidos variações de 0,12 e 0,59 %, para a E_a e $\log A$, respectivamente.

Na Figura 5.10 é possível acompanhar a variação de energia de ativação com a fração conversional desde o seu início até ao final. Observa-se inicialmente, um decaimento da energia que se estende até próximo a conversão de 30 %. Após, os valores mantêm-se praticamente estáveis até a conversão de 62 % (vide parte destacada na Figura). Acima deste valor, notou-se uma variação na energia de ativação, o que pode indicar que, a partir deste ponto, outro processo de decomposição começa a atuar.

Figura 5.10: Relação da E_a (energia de ativação) com α (fração conversional de H_2glu) durante o primeiro processo de decomposição térmica.

O valor médio obtido para todo o intervalo de decomposição foi de $159,74 \pm 1,72 \text{ kJ mol}^{-1}$, e para o fator pré exponencial obteve-se $17,10 \pm 0,21 \text{ min}^{-1}$, com erros relativos de 1,08 e 1,23 %, respectivamente.

5.7 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos por TG, pode-se concluir que a decomposição térmica em três processos distintos, sendo o primeiro atribuído à perda de uma molécula de água após a fusão do ácido glutâmico e, após este evento, o produto sofre decomposição gerando um resíduo carbonizado de difícil caracterização que é decomposto em atmosfera de ar (oxidativa), no terceiro processo.

A curva DSC realizada de temperatura sub-ambiente para o ácido glutâmico, não apresentou nenhum evento de transição vítrea ou mudança de fase, sendo possível apenas visualizar o processo de fusão em $206,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A principal conclusão deste capítulo está na formação do ácido piroglutâmico durante o primeiro evento de decomposição térmica do ácido glutâmico.

Pode ser também concluído que, a substituição no grupo carboxílico α -amino ocorre preferencialmente em concordância com sua maior acidez em comparação com o outro grupo carboxílico existente na molécula do ácido glutâmico.

Capítulo 06

Glutamatos monobásicos de
amônio, lítio e sódio

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreve-se o estudo do comportamento térmico dos sais de cátions de metais alcalinos monossubstituídos do ácido glutâmico, visando verificar a influência dos cátions na estabilidade térmica destes compostos.

Vlase e colaboradores⁴³, demonstraram que os sais de cátion de metais alcalinos monossubstituídos do H₂glu apresentam comportamentos térmicos diferentes. Segundo esses autores, o NaHglu apresenta etapas de perda de massa entre 150 e 245 °C que se sobrepõe, mesmo a baixas razões de aquecimento. Já o glutamato de potássio, apresenta uma única etapa de perda de massa, com perda de 11,6 %, na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e apresenta pico máximo na DTG em 185 °C.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS

Os sais foram sintetizados em meio aquoso por reação de neutralização com os respectivos hidróxidos, conforme foi descrito na Parte Experimental. Apenas o sal de potássio não pode ser obtido na forma de precipitado. Após a realização das sínteses, os sais foram caracterizados por análise elementar (Tabela 6.1) e FTIR.

Dos resultados obtidos na análise elementar e comparados posteriormente com as curvas TG, pode-se confirmar que os sais de sódio e amônio contêm uma molécula de água de hidratação enquanto o de lítio é anidro.

Para o caso do sal de amônio esta água está mais fracamente ligada sendo liberada em temperatura mais baixa, entre 70 e 100 °C.

No caso do sal de sódio esta água é mais fortemente ligada ao cristal, pois a sua saída pode ser observada em intervalo de temperatura mais elevado, entre 90 e 120 °C.

Tabela 6.1: Resultados da análise elementar realizadas para os sais de metais alcalinos e de amônio monossustituídos.

Composto	Experimental (calculado) / %		
	C	N	H
LiHglu	38,62 (39,20)	9,49 (9,15)	5,67 (5,27)
NaHglu . H ₂ O	32,71 (32,09)	8,28 (7,48)	5,72 (5,39)
NH ₄ Hglu . H ₂ O	33,29 (32,96)	14,92 (15,38)	9,19 (7,75)

Todos os sais obtidos foram submetidos à caracterização por FTIR e na Figura 6.1 são apresentados os respectivos espectros.

Pode ser observado nos espectros de absorção na região do infravermelho, que os sais apresentam as bandas principais do aminoácido (H₂glu) com pequenos deslocamentos das bandas devido à presença dos cátions substituintes.

Figura 6.1: Espectros de infravermelho dos sais monossubstituídos de (a) lítio, (b) sódio e (c) amônio.

6.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS SAIS

As curvas TG/DTG dos sais monossustituídos, obtidas em atmosfera dinâmica de ar, são apresentadas na Figura 6.2.

Figura 6.2: Curvas TG/DTG dos sais monossustituídos de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 ^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

Pode-se observar que o sal de lítio apresenta a ocorrência de quatro eventos térmicos e a maior estabilidade térmica entre os sais, sendo estável termicamente até 200 °C, quando se inicia o primeiro evento térmico que se estende até 269 °C, com perda de massa de 13,65 % correspondente ao pico endotérmico com máximo em 266 °C, observado na curva DTA (Figura 6.3). Esta perda de massa foi relacionada com a conversão ao piroglutamato com consequente liberação de uma molécula de água estrutural (calc.: 11,77 %), como será discutido mais adiante (Tabela 6.2).

Figura 6.3: Curvas DTA dos sais monossustituídos de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de ar, vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

O segundo evento térmico apresenta uma perda de massa de 34,21 % entre 269 - 462 °C referente à decomposição térmica do Li pyr com produção de resíduo carbonizado. O terceiro evento, com perda de massa de 25,23 % entre 462 - 701 °C, está relacionado à queima deste material, gerando 26,91 % de resíduo de Li₂CO₃ (calc.: 24,14 %). Finalmente, o carbonato se decompõe durante o último estágio produzindo um resíduo de 15,43 % na curva TG. Este resíduo é, provavelmente, devido à presença de oxicarbonato de lítio do tipo Li₄OCO₃ (calc.: 16,95 %) ou Li₂O (calc.: 9,76 %) ou ainda, uma mistura das duas espécies. A caracterização é dificultada uma vez que este resíduo não se torna cristalino e sinteriza no suporte de amostra.

Tabela 6.2 Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para o sal monossustituído de lítio

Processo	massa/ %		Temperatura / °C
	exp	calc.	
LiHglu → Lipyr + H ₂ O	13,65	11,77	187 – 269
Lipyr → resíduo carbonizado	34,21	-	269 – 462
Queima do resíduo carbonizado	25,23	-	462 – 701
Resíduo Li ₂ CO ₃	26,91	24,14	701
Resíduo: Li ₂ O, Li ₄ OCO ₃ ou mistura	15,43	-	> 820

Tobón-Zapata e colaboradores⁵⁷, observaram na curva TG-DTA deste composto um evento entre 260 e 275 °C com perda de massa de 22,20 %, que foi atribuído à liberação de duas moléculas de água (calc.: 19,05 %), com um pico de pequena intensidade na curva DTA em 264 °C. Entretanto, tais autores não realizaram as caracterizações dos intermediários. A subsequente degradação térmica ocorreu em três etapas bem definidas, acompanhadas por picos DTA em 327 °C (exo), 562/584 °C (exo) e 636 °C (exo). A perda total de massa foi de 80,45 % em concordância com o observado experimentalmente (79,50 %). Abaixo é

apresentado o esquema proposto para a decomposição total do glutamato de lítio, conforme proposto por Tobón-Zapata.

É importante salientar que estes pesquisadores apresentam a perda de massa equivalente a duas moléculas de água a cada dois mols de glutamato de lítio. O que não está concordante com o presente trabalho, que envolve a saída de um mol de água estrutural por mol de sal.

A diferença pode ser explicada pelos modos de obtenção diferentes utilizados, o que poderia levar à presença de dois mols de moléculas de água de hidratação no composto relatado por Tobón-Zapata *et al.*

Para o sal de sódio, também foi observado um total de quatro eventos térmicos principais. Porém, observando-se mais atentamente o primeiro evento (perda de massa de 19,2 %), pode-se identificar que este evento é, na verdade, a sobreposição de dois eventos simultâneos. Um relacionado à saída da molécula de água de hidratação em 183 °C e o outro referente à conversão térmica do glutamato de sódio monossustituído ao piroglutamato, em 244 °C, pouco acima da conversão térmica observada para o ácido glutâmico recristalizado (203 °C).

De acordo com a análise elementar, a curva TG/DTG mostrou que este sal apresenta uma molécula de água de hidratação que é eliminada durante a primeira perda de massa. Após a desidratação o sal anidro perde uma molécula de água de constituição produzindo o piroglutamato de sódio, de acordo com o espectro de infravermelho do resíduo coletado em 200 °C apresentado na Figura 6.4.

Figura 6.4: Espectro de absorção na região do infravermelho do produto de decomposição do sal monossustituído de sódio coletado em 200°C.

E os eventos seguintes, terceiro, quarto e quinto evento de decomposição, podem ser observados e seguem os mesmos padrões de decomposição do sal de lítio, isto é, degradação térmica do Napyr em resíduo carbonizado, seguido da decomposição oxidativa em Na₂CO₃, e, finalmente sua conversão em Na₂O. A diferença entre as temperaturas pode ser explicada pela presença do metal na estrutura do sal e a Tabela 6.3 resume os eventos térmicos observados.

Tabela 6.3 Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para o sal monossustituído de sódio

Processo	massa/ %		Temperatura / °C
	exp	calc.	
NaHglu.H ₂ O → NaHglu + H ₂ O	9,49	9,63	107 – 181
NaHglu → Napyr + H ₂ O	9,72	9,63	181 – 270
Napyr → resíduo carbonizado	35,23	-	270 – 500
Queima do resíduo carbonizado	17,71	-	500 – 767
Resíduo Na ₂ CO ₃	27,88	28,32	767
Resíduo Na ₂ O (?)	12,05	16,56	1150

O glutamato de amônio monossubstituído apresenta em seu perfil termogravimétrico a ocorrência de cinco processos de perda de massa: os três primeiros processos apresentam picos endotérmicos ($T_{\text{pico}} = 105, 163 \text{ e } 195 \text{ }^{\circ}\text{C}$) na curva DTA e, os dois últimos, picos exotérmicos referentes à decomposição térmica ($T_{\text{pico}} = 300 \text{ e } 513 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A hidratação detectada pela análise elementar é confirmada pela curva TG, que mostra um primeiro evento térmico relacionado com a saída da molécula de água de hidratação entre 25 e 113 $^{\circ}\text{C}$ (calc.: 9,61 %; TG.: 9,89 %). Nesta temperatura, pode-se afirmar que se trata de uma água fracamente ligada ao cristal, pois é liberada próximo da temperatura de ebulição da água.

O evento seguinte com perda de massa de 9,00 % (calc.: 9,35 %), está diretamente relacionado com a liberação de uma molécula de amônia, que foi detectada em ensaios realizados com tubos de vidro fechados com algodão embebido em fenolftaleína, isso ocorre entre 113 e 172 $^{\circ}\text{C}$.

Após a perda de água e amônia, propõe-se que se forme o ácido glutâmico que gera o ácido piroglutâmico, o qual se decompõe em seguida, conforme discutido no capítulo anterior. A Figura 6.5 mostra os espectros do Hpyr e do resíduo do NH_4Hglu , confirmando esta proposta.

Figura 6.5: Espectros de absorção na região do infravermelho (a) resíduo do H₂glu coletado a 200 °C, (b) resíduo do NH₄Hglu coletado a 200 °C e (c) espectro do Hpyr retirado da literatura⁴².

Os perfis TG/DTG e DTA dos sais não se alteraram quando os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio, apenas as decomposições oxidativas não foram mais observadas. No entanto, todos os processos de decomposição térmica estão presentes, por isso não são aqui apresentados.

Tabela 6.4 Processos de decomposição, perdas de massa e intervalos de temperatura dos processos para os sais monossubstituído de amônio

Processo	massa/ %		Inter. Temperatura / °C
	exp	calc.	
$\text{NH}_4\text{Hglu} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{Hglu} + \text{H}_2\text{O}$	9,61	9,89	25 – 113
$\text{NH}_4\text{Hglu} \rightarrow \text{H}_2\text{glu} + \text{NH}_3$	9,13	9,35	113 - 177
$\text{H}_2\text{glu} \rightarrow \text{Hpyr} + \text{H}_2\text{O}$	11,92	9,89	177 - 218
$\text{Hpyr} \rightarrow \text{resíduo carbonizado}$	44,66	-	218 – 378
Queima do resíduo carbonizado	22,49	-	378 – 650

As curvas DSC obtidas em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na Figura 6.6, tendo sido realizadas a partir de -65 °C

A curva DSC do sal de lítio mostra dois picos endotérmicos, o primeiro com $T_{\text{onset}} = 200,1 \text{ °C}$, $T_{\text{pico}} = 208,6 \text{ °C}$ e $\Delta H_f = 17,2 \text{ J g}^{-1}$, valores estes bastante semelhantes aos obtidos para o ácido glutâmico recristalizado ($T_{\text{onset}} = 206,1 \text{ °C}$, $T_{\text{pico}} = 206,7 \text{ °C}$ e $\Delta H_f = 752,0 \text{ J g}^{-1}$).

O segundo pico seria relacionado com a fusão do glutamato de lítio com $T_{\text{onset}} = 237,9 \text{ °C}$, $T_{\text{pico}} = 261,0 \text{ °C}$ e $\Delta H_f = 484,9 \text{ J g}^{-1}$.

Este valor ΔH , pode ser considerado como aproximado, pois após o processo de fusão a curva não retorna a linha base, tornando-se difícil definir exatamente o final do processo para integração.

A curva DSC do glutamato de sódio monossubstituído apresenta dois processos endotérmicos referentes à liberação da molécula de hidratação com $T_{\text{onset}} = 141,4 \text{ °C}$, $T_p = 156,9 \text{ °C}$ e $\Delta H_f = 338,6 \text{ J g}^{-1}$ e o outro processo que está relacionado à fusão do sal, com $T_{\text{onset}} = 224,4 \text{ °C}$, $T_p = 231,8 \text{ °C}$ e $\Delta H_f = 319,5 \text{ J g}^{-1}$.

Figura 6.6: Curvas DSC dos sais monossustituído de lítio, sódio e amônio, em atmosfera dinâmica de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio fechado com furo central na tampa.

O sal de amônio apresenta três processos na curva DSC. O primeiro, como no caso do sal de sódio, foi atribuído à liberação de uma molécula de água de hidratação, com os seguintes valores de temperatura e energia, $T_{onset} = 94,8\text{ °C}$, $T_p = 100,6\text{ °C}$ e $\Delta H_f = 385,6\text{ J g}^{-1}$.

O segundo evento foi atribuído à saída de uma molécula de amônia com regeneração do ácido glutâmico, $T_{onset} = 143,9\text{ °C}$, $T_p = 162,4\text{ °C}$ e $\Delta H_f = 152,0\text{ J g}^{-1}$.

e o terceiro processo a conversão do ácido glutâmico em ácido piroglutâmico ($T_{onset} = 196.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_f = 610,3\text{ J g}^{-1}$). Esta proposta pode ser evidenciada comparando-se as curvas DSC do NH_4Hglu e do H_2glu na Figura 6.7

Figura 6.7: Curvas DSC do H_2glu (a) e do sal monossubstituído de amônio (b), atmosfera dinâmica de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio fechado com furo central na tampa.

A perda irreversível de água, de amônia seguida da formação do H_2glu , também foram evidenciadas quando o sal foi submetido a ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento, como demonstra a Figura 6.8.

Figura 6.8: Curva DSC de aquecimento e resfriamento consecutivos do sal monossubstituído de amônio, em atmosfera dinâmica de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de 2 mg em suporte de alumínio fechado com furo central na tampa.

Ao resfriar a amostra após cada aquecimento, o respectivo pico endotérmico desapareceu no ciclo de aquecimento seguinte.

Uma comparação dos resultados de temperatura onset, temperatura de pico e variação de entalpia, para os eventos térmicos observados nas curvas DSC dos três sais, é apresentada na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Valores de temperatura *onset*, temperatura de pico e entalpia envolvida dos processos visualizados nas curvas DSC

Composto	Evento	T _{onset} / °C	T _p / °C	ΔH / J g ⁻¹
LiHglu	1º evento	200,1	208,6	17,2
	2º evento	237,9	261,0	484,9
NaHglu . H ₂ O	1º evento	141,4	156,9	338,6
	2º evento	224,4	231,8	319,5
NH ₄ Hglu . H ₂ O	1º evento	94,8	100,6	385,6
	2º evento	143,9	162,4	152,0
	3º evento	196,9	201,0	610,3

6.4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os sais monossubstituídos de Li⁺, Na⁺ e NH₄⁺ do ácido glutâmico foram sintetizados e que a ação dos metais nos compostos é percebida pelo aumento da estabilidade térmica e do ponto de fusão.

O sal de amônio possui mecanismo de decomposição muito interessante, pois após a desidratação, perde uma molécula de NH₃ gerando o ácido glutâmico o qual se decompõe como descrito no capítulo anterior.

Capítulo 07

Glutamatos dibásicos de

lítio e sódio

7.1 INTRODUÇÃO

Alguns dos sais dissustituídos do ácido glutâmico são também utilizados como realçadores de sabor. Por esse motivo, também foram avaliados em relação à sua estabilidade térmica e a influência da presença dos cátions na estrutura da molécula.

7.2 CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS GLUTAMATOS DISSUBSTITUÍDOS DE LÍTIO, SÓDIO E AMÔNIO

Após a realização das sínteses, os sais foram caracterizados por análise elementar e FTIR. Na Tabela 7.1 estão apresentados os valores obtidos pela análise elementar, para os sais propostos, com as respectivas hidratações.

Tabela 7.1. Resultados da análise elementar.

Composto	Experimental (calculado) / %		
	C	N	H
Li ₂ glu	36,60 (37,77)	9,64 (8,81)	4,82 (4,44)
Na ₂ glu	30,75 (31,43)	6,82 (7,33)	3,82 (3,69)
(NH ₄) ₂ glu . H ₂ O	33,71 (33,14)	14,96 (23,19)	7,09 (8,34)
NH ₄ Hglu . H ₂ O	(32,96)	(15,38)	(7,75)

A análise elementar mostrou resultados satisfatórios, com exceção ao sal dissustituído de amônio. Neste caso, há maior concordância com os valores calculados para o sal monossustituído. Um ponto importante que deve ser considerado no fato de não se ter obtido o sal de amônio dissustituído é a força da

base utilizada, como também a do ácido. Provavelmente, o hidróxido de amônio não seja uma base suficientemente forte a ponto de neutralizar o segundo hidrogênio ionizável da molécula do ácido glutâmico, pois como conhecido, o segundo pK_a deste composto é menor³⁵, implicando em uma maior dificuldade de ser neutralizado, ocorrendo assim, a não formação ou a formação de apenas uma porcentagem do sal dissustituído.

Todos os sais foram submetidos à caracterização por FTIR e na Figura 7.1 estão apresentados somente os espectros dos sais de lítio e sódio, pois o sal de amônio dissustituído não foi obtido, como pode ser constatado na Tabela 7.1.

Figura 7.1: Espectros de absorção na região do infravermelho para os sais dissustituídos de lítio e sódio obtidos em pastilhas de KBr a 1 %.

Os espectros da Figura 7.1 apresentam uma semelhança quanto ao seu aspecto geral. Entretanto, o de lítio contém uma duplicidade de picos, que sugere a presença de certa quantidade de sal monossubstituído (ver Figura 6.1).

O sal de sódio apresenta espectro mais bem resolvido com bandas relativas ao estiramento N-H em torno de 3.400 cm^{-1} . As bandas da carboxila neutralizada podem ser observadas em 1580 e 1400 cm^{-1} .

7.2.1 Análise térmica do sal de lítio

As curvas TG/DTG e TG-DTA do sal dissustituído de lítio estão apresentadas nas Figuras 7.2 e 7.3.

Figura 7.2: Curvas TG/DTG para o sal Li_2glu em atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 mL min^{-1}) utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mg de massa de amostra em suporte de α -alumina.

Figura 7.3: Curvas TG-DTA para o sal Li₂glu em atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 mL min⁻¹) utilizando razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 900 °C, 5 mg de massa de amostra em suporte de α -alumina.

O sal de lítio apresentou uma perda de massa desde o início do experimento até próximo de 220 °C, totalizando 1,52 %, a qual foi atribuída à saída de umidade arrastada durante a precipitação do sal.

Na seqüência, observou-se um evento térmico com perda de massa de 5,02 % entre 220 e 259 °C, apresentando pico endotérmico com máximo na curva DTA em 252 °C, que pode indicar uma pequena quantidade de sal monossubstituído de lítio na amostra de Li₂glu. Essa pequena quantidade de LiHglu estaria perdendo uma água estrutural para a reação intramolecular de conversão de ácido glutâmico em piroglutâmico, como discutido para o H₂glu e seus sais de cátions alcalinos monossubstituídos.

Segue-se um evento entre 259 e 546 °C com perda de massa de 31,05 % e picos exotérmicos sobrepostos em 317 e 332 °C na curva DTG, referentes à decomposição térmica do piroglutamato de lítio e a decomposição térmica do Li₂glu. Se de fato há mistura, torna-se difícil atribuir o que está sendo perdido nesta etapa de decomposição. Mas aparentemente, forma-se um material carbonizado quando se observa visualmente o resíduo aquecido em mufla até 400 °C.

A decomposição do material carbonizado deveria levar à formação de carbonato de lítio, que funde aos 720 °C, segundo o Merck Index⁴⁵. O pico endotérmico em 710 °C na curva DTA, sugere a presença deste carbonato. De fato o material carbonizado inicia sua queima em torno dos 550 °C e, aos 668,7 °C, surge uma inflexão mostrando outro evento térmico.

O teor calculado de resíduo para Li₂CO₃ é de 46,47 %, enquanto a curva TG mostra um resíduo de 41,19% nesta temperatura. Porém, o pico de fusão confirma a presença do carbonato. A curva sugere que o carbonato se forma em torno de 700°C. Este carbonato se decompõe na sequência, gerando o óxido de lítio em 866,2 (TG.: 17,04; calc.: 18,79 %).

As diferenças foram atribuídas à presença de uma fração ainda que pequena do LiHglu na material, pois o lítio é um elemento leve, com pequena massa molar, fazendo com que a diferença acima seja significativa.

Tobón-Zapata e colaboradores⁵⁷, também estudaram o comportamento térmico do sal dissubstituído de lítio e, em seu estudo, obtiveram os seguintes valores: liberação de água em dois eventos consecutivos entre 50 e 300 °C, com pico DTA endotérmicos em 82, 242 e 265 °C, com perda de massa calculada para 2 H₂O de 18,47 % obtendo experimentalmente 18,00 %. Três eventos consecutivos que se estendem até 750 °C envolvendo uma perda de massa total de 63,50 %

(calc.: 62,10 %). O produto final caracterizado por infravermelho foi o Li_2CO_3 . Estes últimos eventos mencionados apresentaram picos na curva DTA em 304, 321 e 688 °C.

7.2.2 Análise térmica do sal de sódio

O sal de sódio também apresentou uma perda de massa de 0,83 %, atribuída à umidade, de acordo com a curva TG/DTG, apresentada na Figura 7.4. A partir de 263,0 °C, inicia-se a decomposição do sal com perda de massa de 27,62 % até 500,8 °C, formando um material carbonizado de difícil caracterização. Cálculos estequiométricos permitiram estimar uma perda de massa proporcional à saída de C-C=O (?) e NH_2 , neste intervalo (calc.: 29,86%) entretanto, não foi possível identificar os voláteis.

Segue-se um evento de decomposição do material carbonizado entre 500,9 – 877,1°C, quando se forma um resíduo de Na_2CO_3 (TG.: 55,28; calc.: 55,47 %). Segundo o Merk Index⁴⁵, o carbonato de sódio é instável perdendo CO_2 já a partir de 400°C. Desta forma a perda de massa entre 887,1 e 1 098,7 °C foi inicialmente atribuída à formação do óxido de sódio Na_2O . Entretanto, não há concordância estequiométrica entre o resíduo de TG 18,09% e o valor calculado para o óxido (32,43%), nem para o sódio metálico (24,07%).

Recorrendo novamente ao Merk Index, recordou-se que o Na_2O também é instável acima de 400°C, formando Na° e o peróxido de sódio, Na_2O_2 . Em adição o Na° apresenta ponto de ebulição de 881,4°C e, portanto, volatiliza imediatamente e fica apenas o Na_2O_2 como resíduo (TG.: 18,09; calc.: 20,41 %), que pode ser resumido na proposta de mecanismo de decomposição a seguir:

O peróxido não pode ser caracterizado, pois o material fundido penetra nos poros do suporte amostra e não pode ser coletado para caracterização por técnicas espectrométricas.

Figura 7.4: Curvas TG/DTG do sal Na₂glu em atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de amostra de aproximadamente 5 mg e suporte de amostra de α -alumina.

A curva DTA apresenta eventos que concordam com estas observações, com picos exotérmicos referentes à formação do material carbonizado (322 e 360 °C). Seguem-se picos exotérmicos referentes à decomposição do material carbonizado (649 °C). A parte inorgânica mostra um pico endotérmico em (828,6 °C) referente à decomposição do carbonato que é seguido imediatamente por um pico endotérmico

de ebulição do sódio metálico em (841,9 °C). A formação do resíduo de peróxido é representada pelo pico endotérmico alargado que se inicia em 989°C.

Figura 7.5: Curvas TG-DTA do sal Na₂glu em atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de amostra de aproximadamente 5 mg e suporte de amostra de α-alumina.

7.3 CONCLUSÃO

Os sais dissustituídos de cátions de metais alcalinos do ácido glutâmico foram obtidos e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Dos estudos termogravimétricos conclui-se que, os sais dissustituídos apresentam estabilidade térmica maior quando comparados ao sais monossustituído dos mesmos metais. Esta estabilidade pode ser atribuída à

presença dos dois cátions na estrutura do sal, o que pode aumentar as interações entre as cargas, fornecendo assim, um maior ponto de fusão e maior temperatura de decomposição térmica.

Outra conclusão importante que pode ser tirada desta maior estabilidade térmica é o fato de quando se tem o sal dissustituído, a conversão térmica de glutamato para piroglutamato não ocorre, indicando que a substituição na carboxila impede esta reação intramolecular de formação do anel.

Capítulo 08

Glutamatos de magnésio,
cálcio, estrôncio e bário, do
tipo $M^{2+}(Hglu^{-})_2$

8.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os estudos sobre a decomposição térmica dos sais de magnésio, cálcio, estrôncio e bário do ácido glutâmico, usando termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

No levantamento bibliográfico realizado nada se encontrou sobre estes sais e, nenhuma informação prévia sobre sua estrutura ou sobre o comportamento térmico destes compostos foi encontrado para realizar alguma comparação. Por este motivo, realizou-se duas rotas de síntese.

A primeira usando estequiometria 1:1 e a outra com relação de 2:1 ($H_2glu:metal$). O intuito foi identificar a estrutura do sal formado. Na representação abaixo estão apresentadas as duas estruturas possíveis para a formação dos sais formados.

8.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar os glutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, caracterizá-los por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e teor de metal por TG, e realizar os estudos de análise térmica dos sais caracterizando etapas e intermediários de decomposição térmica.

8.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As sínteses foram realizadas por neutralização do H_2glu com os respectivos hidróxidos, exceto para o sal de estrôncio, para o qual foi utilizado o respectivo carbonato, mantendo-se sempre a estequiometria desejada. As sínteses foram realizadas em sistema de refluxo a uma temperatura média de $100^{\circ}C$ sob atmosfera de N_2 , durante uma hora após a completa solubilização dos reagentes.

As curvas TG foram obtidas usando-se massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de $10^{\circ}C\ min^{-1}$ com atmosfera dinâmica com vazão de $100\ mL\ min^{-1}$ de ar ou nitrogênio.

Para a obtenção dos resíduos de decomposição a 220 e $250^{\circ}C$, utilizou-se um equipamento de ponto de fusão (Marconi MA 383), colocando-se a amostra em um tubo de ensaio e aquecendo-se até a temperatura desejada, determinada segundo a curva TG de cada sal.

8.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados obtidos na análise elementar pode-se concluir que os sais apresentam estrutura tipo 2:1 (glutamato : metal), estando o cátion divalente ligado a dois glutamatos.

Os resultados da análise elementar são apresentados na Tabela 8.1, na qual se apresenta a hidratação dos sais, sendo que todos se apresentam trihidratados.

Tabela 8.1: Análise elementar dos glutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário

Compostos	Experimental (calc) / %					
	C		N		H	
$\text{Mg}(\text{Hglu})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34,06	(32,41)	7,95	(7,56)	5,72	(5,98)
$\text{Ca}(\text{Hglu})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,41	(31,09)	7,26	(7,25)	3,97	(5,74)
$\text{Sr}(\text{Hglu})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28,88	(27,68)	6,74	(6,46)	4,85	(5,11)
$\text{Ba}(\text{Hglu})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,17	(24,84)	6,25	(5,79)	2,50	(4,59)

A Figura 8.1 apresenta os resultados obtidos pela termogravimetria, TG/DTG para os sais de magnésio, cálcio, estrôncio e bário.

Para o sal de magnésio, a curva TG apresenta perda de água inicial de 27,44 % (calc.: 24,31 %) entre 25 e 250 °C, equivalente a aproximadamente 5,6 águas, sendo que destas, duas são referentes a reação intramolecular de formação do piroglutamato e as outras são de hidratação conforme visto na análise elementar.

Seguem-se dois eventos térmicos de decomposição, entre 250 - 400 °C e 400 - 600 °C, com perda de massa de 18,19 e 43,76 % respectivamente, produzindo resíduo final de 11,03 % de MgO (calc. 10,87 %).

Figura 8.1: Curvas TG/DTG dos glutamatos de (a) magnésio, (b) cálcio, (c) estrôncio e (d) bário, em razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

O perfil termogravimétrico (TG/DTG) do sal $Ca(Hglu)_2$, de maneira similar ao sal de magnésio, apresenta hidratação, sendo eliminada desde o início do experimento. Esta perda de massa pode ser explicada pelo fato da vazão contínua do gás no interior do equipamento, o que pode estar arrastando e/ou retirando as moléculas de água.

A curva TG apresenta uma perda inicial de 19,95 % entre 21,12 e 250 °C referente às águas de hidratação e às águas de constituição que são liberadas durante a formação do ciclo. O valor calculado para a perda de massa de três águas de hidratação e duas de constituição é 23,32 % e essa diferença pode ser explicada pelo fato do sal ter sido mantido em dessecador e, um pouco da hidratação, pode ter sido eliminada antes da realização dos experimentos termogravimétricos.

Seguem-se eventos térmicos complexos e sobrepostos de decomposição entre 250 e 750 °C. O valor calculado para o resíduo $CaCO_3$ e CaO é de 25,89 e 14,50 % e o obtido experimentalmente foi de 26,04 e 14,82 %, respectivamente. Estes valores fornecem mais um indício positivo da formação do sal na estequiometria 2:1. A curva DTA, apresentada mais adiante, concorda com o que foi observado na curva TG, sem evidência de fusão do sal.

O sal de estrôncio, $Sr(Hglu)_2$, foi submetido a análise térmica e o comportamento térmico está apresentada na Figura 8.1, na qual apresentam-se as curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG para o $Sr(Hglu)_2$ apresenta uma perda de água inicial de 18,02 % entre 22,42 e 250 °C equivalente a 4,1 águas, sendo aproximadamente, duas de hidratação e duas da formação do dipiroglutamato e, o valor calculado para a liberação de cinco águas é de 21,66 %, calculou-se a perda para cinco águas pelo fato da análise elementar indicar a presença de três águas de hidratação.

Seguem-se dois eventos térmicos de decomposição entre 250 e 550 °C produzindo provavelmente resíduo de $SrCO_3$ (calc.: 35,51 %; exp.: 31,14 %) e entre 750 e 950 °C a decomposição do carbonato resultando em SrO como resíduo final (calc.: 24,92 %; exp.: 20,42 %).

As curvas TG/DTG do sal $Ba(Hglu)_2$ demonstra o mesmo comportamento apresentado para os outros sais de metais alcalino-terrosos. Inicialmente, entre a temperatura ambiente e 250 °C, ocorre a perda de massa relacionada a desidratação e a conversão dos glutamatos em piroglutamatos. Para o sal de bário foi observado experimentalmente uma perda de massa de 15,74 % até 250 °C enquanto o calculado para a liberação de cinco águas foi de 18,66 %. Novamente, a análise térmica e a análise elementar, não convergiram para um mesmo resultado.

Entre a região de 250 e 550 °C ocorrem dois processos de decomposição com perdas de massa de 17,49 e 24,31 % levando a formação do carbonato de bário. Segundo a curva TG, em 900 °C há 40,56 % de resíduo e este valor está bastante concordante com o calculado para $BaCO_3$, 40,81%. A partir de 900 °C o carbonato se decompõe formando como resíduo final no suporte de amostra a óxido de bário (calc.: 31,70 %; exp.: 31,91 %).

Portanto, todos os sais apresentaram hidratação que começa a ser liberada já em temperatura ambiente no início da curva TG, o que explica o fato dos valores calculados para o número de águas de hidratação divergir em alguns casos entre a análise elementar e a termogravimetria.

Todos os sais apresentaram perfis de decomposição térmica similares em sua parte inicial (desidratação) e no final, com exceção do sal de magnésio, com formação dos carbonatos e em seguida os óxidos. O sal de magnésio não apresentou estabilidade térmica para o intermediário carbonato.⁴⁵

Nas curvas DTA apresentadas na Figura 8.2 podem ser vistos dois conjuntos de perfis térmicos semelhantes, o primeiro entre os dois cátions de menor raio atômico e o segundo entre os dois maiores. Os resultados são coerentes com o que foi discutido pelo TG, mas, observa-se que a desidratação ocorre por passos e que a conversão à piroglutamato poderia estar representada pelo evento endotérmico próximo a 200 °C.

A conversão a piroglutamato só poderia ocorrer se a ligação dos íons metálicos se der pela carboxila α -amina, isto é, carboxila com o hidrogênio mais facilmente ionizável e/ou mais ácido, agindo como ponte entre as duas moléculas de ácido glutâmico, conforme estrutura apresentada anteriormente.

A semelhança observada não se restringe apenas ao perfil mas, como visto na Tabela 8.2, as temperaturas de pico coletadas nas curvas DTA são bem próximas, indicando que o processo de decomposição destes sais ocorre de maneira similar.

Tabela 8.2: Temperatura de pico DTA dos glutamatos de bário e estrôncio

sal	Temperatura de pico DTA / °C					
Ba(Hglu) ₂	----	76 (endo)	219 (endo)	350 (endo)	386 (endo)	462 (exo)
Sr(Hglu) ₂	43 (endo)	88 (endo)	215 (endo)	352 (endo)	389 (endo)	462 (exo)

Os sais de magnésio e cálcio também apresentam similaridade nas curvas TG/DTG e DTA, no entanto, o sal de cálcio conta com maior número de picos do que o sal de magnésio. Devido à elevada magnitude envolvida no processo de decomposição dos carbonatos à óxidos, os eventos precedentes são mascarados na

curva DTA. Por isso, foi feita uma ampliação da região entre 25 e 500 °C para estes sais na Figura 8.2.

Figura 8.2: Curvas DTA dos glutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, obtidas com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 5 mg em suporte de amostra de α -alumina.

Foram obtidas as curvas DSC dos sais de metais alcalino-terrosos para averiguar os seus comportamentos quanto às variações entálpicas, mudanças cristalinas ou mesmo processos de mudança de fases. Para os quatro sais estudados foi verificado um perfil similar e três regiões podem ser destacadas: a primeira entre as temperaturas de 35 e 100 °C, a segunda de 100 a 200 °C e a terceira para temperaturas superiores a 200 °C.

A primeira região é caracterizada pelo processo de eliminação das águas de hidratação, a segunda região pode ser atribuída à liberação das águas estruturais na formação dos anéis e a terceira na decomposição dos dipirolutamatos formados na segunda região. Na Figura 8.3 são apresentadas as curvas DSC de cada sal.

A segunda região é caracterizada por uma linha de base bastante ruidosa. Esse fato ocorre devido a que o sal, quando aquecido, libera vapor que condensa ao escapar pelo furo da tampa do suporte de amostra, causando a variação na linha de base.

Em um experimento em que os sais foram aquecidos em tubo de ensaio até 250 °C, observou-se fusão acompanhada de desidratação, formando um líquido viscoso e o vapor d'água sendo liberado por bolhas que estouravam ao atingir a superfície.

Essa fusão é evidenciada pelo pico endotérmico observado nos sais de Mg^{2+} e Ca^{2+} e menos definida nos sais de Sr^{2+} e Ba^{2+} provavelmente, pela maior sobreposição com a desidratação.

Figura 8.3: Curvas DSC dos sais de (a) magnésio, (b) cálcio, (c) estrôncio e (d) bário, obtidas com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de -65 a 300 °C em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 2 mg em suporte de amostra de alumínio hermeticamente fechado com furo central

8.4.1 Caracterização dos intermediários

Para a identificação dos intermediários foram obtidos espectros de infravermelho dos produtos dos sais aquecidos e coletados a 220 °C, temperatura esta, definida pela curva TG dos sais.

Verificou-se que todos os intermediários apresentavam espectros de infravermelhos muito similares ao espectro de infravermelho do produto de decomposição do ácido glutâmico, conseqüentemente, isso levou a suspeitar que os sais de metais alcalino-terrosos do ácido glutâmico também se decompõem via seus respectivos dipirolutamatos.

A Figura 8.4 apresenta os espectros dos produtos dos sais aquecidos e coletados em 220 °C juntamente com o produto coleta do nas mesmas condições para o ácido glutâmico.

Observa-se que os espectros de infravermelho dos produtos aquecidos e coletados a 220 °C dos diglutamatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário são semelhantes, apresentando bandas características nas mesmas regiões do ácido piroglutâmico. Tais bandas são um dubleto na região de 1750 a 1500 cm^{-1} referentes ao desdobramento da banda das carboxilas substituída e não substituída pelos metais e dois picos na região de 1500 a 1250 cm^{-1} .

Figura 8.4: Espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos aquecidos e coletados a 220 °C dos sais de metais alcalino-terrosos do ácido glutâmico obtidos sob pastilha de KBr entre 4000 e 400 cm^{-1} , (a) $\text{Mg}(\text{Hglu})_2$, (b) $\text{Ca}(\text{Hglu})_2$, (c) $\text{Sr}(\text{Hglu})_2$ e (d) $\text{Ba}(\text{Hglu})_2$.

Isso sugere que ao aquecer os sais a 220°C, ocorre a conversão aos respectivos dipirolutamatos. A seguir, é apresentado um esquema da estrutura dos dipirolutamatos formados durante o primeiro evento térmico.

Na Figura 8.5 apresenta-se o espectro de infravermelho do ácido piroglutâmico, no qual podem ser observadas as bandas características (detalhadas no capítulo 5). Observando-se a Figura 8.4 os espectros de infravermelho das amostras dos sais coletados a 250 °C apresentam algumas das bandas características do ácido glutâmico. Isso é, portanto, mais um indício da formação dos sais de cátions de metais alcalino-terrosos.

Figura 8.5: Espectro de infravermelho do ácido piroglutâmico, retirado da biblioteca Aldrich.

Os resultados da análise elementar para os resíduos dos sais de estrôncio e bário aquecidos e coletados em 220°C, estão concordante com a hipótese dos sais decomponem-se *via* piroglutamato e estão apresentados na Tabela 8.3.

Tabela 8.3: Análise elementar dos produtos aquecidos e coletados dos sais de estrôncio e bário, valores calculados (experimentais).

Composto	%C	%N	%H
Sr(pyr) ₂	34,93 (34,86)	8,15 (7,89)	3,52 (4,12)
Ba(pyr) ₂	30,52 (30,20)	7,12 (6,92)	3,07 (3,36)

8.5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir com este estudo que os glutamatos de metais alcalinos terrosos, assim como, o ácido glutâmico e os glutamatos de metais alcalinos monossustituídos, convertem-se aos seus respectivos piroglutamatos durante o primeiro evento térmico após desidratação, e que ocorre perda de duas moléculas de água estrutural em 220 °C para tal transformação.

Os sais de magnésio, cálcio, estrôncio e bário se decompõem com perda de água e conversão aos respectivos piroglutamatos, mostrando que a neutralização se dá na carboxila na posição α -amino.

Após conversão aos piroglutamatos, a subsequente decomposição ocorre por etapas de difícil caracterização, produzindo os respectivos carbonatos. A estabilidade térmica dos carbonatos pode ser observada nas curvas TG, em ordem crescente de estabilidade como são: $MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$, que se decompõem produzindo como resíduos finais dos sais os respectivos óxidos.

O sal de magnésio em seu processo de decomposição, não apresenta um patamar bem definido para o produto $MgCO_3$ produzindo diretamente o MgO .

Capítulo 09

5'-inosinato monofosfato

disódico

9.1 INTRODUÇÃO

9.1.1 O 5'-inosinato monofosfato de sódio (IMP-2Na)

O IMP-2Na é um poderoso realçador de sabor e, por isso, tem sido amplamente utilizado em alimentos industrializados e caseiros, inicialmente no Japão e hoje em todos os países. O IMP-2Na se apresenta na forma de cristais brancos ou esbranquiçados, inodoro, conta com cerca de sete águas de hidratação, é solúvel em água e apresenta sabor característico.

Sua estabilidade térmica é relativamente elevada, permitindo seu uso culinário tradicional, sob condições usuais de preparo e estocagem de alimentos. É derivado de espécies minerais, animais, vegetais ou fungos e representa um dos principais componentes do sabor em alimentos de origem animal e vegetal, nos quais contribui para a sensação de sabor salgado¹⁶. Sua fórmula estrutural é

9.2 OBJETIVOS

O objetivo desta etapa da tese foi avaliar o comportamento térmico deste sal, investigando as etapas de decomposição térmica e caracterizando seus intermediários de decomposição, quando possível.

9.3 RESULTADOS

Inicialmente, o sal foi submetido à análise elementar para avaliar sua composição. A Tabela 9.1 apresenta estes resultados obtidos e os compara com aqueles calculados para o composto anidro e na hipótese de conter sete ou oito moléculas de água de hidratação.

Tabela 9.1 Resultados da análise elementar

Amostra	Porcentagem elementar / exp (calc)		
	%C	%N	%H
Experimental	22,45	10,46	5,00
IMP-2Na	(30,63)	(14,29)	(2,83)
IMP-2Na . 7H ₂ O	(23,17)	(10,81)	(4,87)
IMP-2Na . 7,5H ₂ O	(22,78)	(10,63)	(4,98)
IMP-2Na . 8H ₂ O	(22,39)	(10,45)	(5,08)

Os resultados sugerem que o sal usado nestes estudos contém entre sete e oito moléculas de água de hidratação. Dados de TG, discutidos abaixo, sugerem 7,5 águas em concordância com a análise elementar.

Após a análise elementar, foi obtido o espectro de absorção na região do infravermelho, apresentado na Figura 9.1, no qual podem ser observadas as absorções características dos grupos funcionais presentes na molécula.

O elevado número de moléculas de água de hidratação deste sal é confirmado pela banda larga presente na região entre 3650 e 3000 cm^{-1} , esta região também apresenta bandas referentes ao grupo NH. A banda em 1679 cm^{-1} é referente à ligação C=O, presente no anel da base purínica. As bandas 1088 , 979 e 834 cm^{-1} são referentes às deformações assimétricas do grupo fosfato, valores estes, que estão bem próximos aos observados no ácido fosfórico.⁵⁸

Figura 9.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do IMP-2Na obtido em pastilha de KBr.

Na Figura 9.2 apresentam-se as curvas TG/DTG para o IMP-2Na sem purificação prévia e sem tratamento térmico para a retirada das águas de hidratação. Estas curvas foram obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de

100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 850 °C, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

Neste experimento fica evidente a perda de massa, mesmo em temperatura ambiente, provocada pelo simples fluxo de gás, a qual foi atribuída à alta hidratação do sal. A perda de massa para esta desidratação, obtida experimentalmente, foi de 25,59% do início do experimento até 222,0°C. Este valor equivale a aproximadamente 7,5 moléculas de água de hidratação, para os quais a perda de massa esperada seria de 25,63 %, sendo o resultado bastante concordante também com a análise elementar.

Figura 9.2: Curva TG/DTG do IMP-2Na sob atmosfera de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, 10 mg de amostra em suporte de amostra de α -alumina.

De acordo com a curva DTG as águas saem por etapas:

- ambiente até 92,6 °C: saem 4 H₂O (TG 13,57; calc.: 13,66 %)
- 92,6 até 177,7 °C: saem 3 H₂O (TG 10,20; calc.: 10,25 %)
- 177,7 até 222,0 °C: sai 0,5 H₂O (TG 1,88; calc. *1,71 %)

Após a desidratação ocorre a decomposição do sal no intervalo de temperatura entre 222 e 850 °C, com perda de massa de 49,03 %. A curva DTG permite supor a presença de três eventos térmicos consecutivos e sobrepostos neste intervalo, porém não há evidências da presença de intermediários estáveis.

Cálculos estequiométricos sugerem que entre 222 – 491 °C ocorre saída da base purínica com perda calculada de 25,62% para C₅H₃N₄O (TG = 25,36%). Na seqüência, há uma perda entre 491 e 851 °C, que pode estar relacionada com a saída da ribose C₅H₈O₃ (calc. = 22,01, TG = 22,52 %)

Finalmente, observa-se uma estabilização na curva devido à formação do resíduo de 25,28 % a 836 °C, o qual foi atribuído a o pirofosfato de sódio, Na₄P₂O₇ (calc.: 25,22 %).

9.3.1 Detalhamento da desidratação

Devido ao alto grau de hidratação deste sal, foram realizados alguns estudos para avaliar o processo de desidratação deste composto. Este estudo foi feito, pois observou-se que ao obter as curvas TG com a utilização de maiores massas de amostra muda-se o número de picos observados nas curvas DTG, como mostra a Figura 9.3.

Figura 9.3 Curvas DTG do IMP-2Na com a utilização de diferentes massas de amostra, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) 3; (b) 5; (c) 7; (d) 10 e (e) 15 mg.

É possível observar com clareza, os três picos referentes ao mecanismo proposto acima, quando se realiza as medidas entre 3 – 7 mg e apenas dois eventos a 10 e 15 mg. Isso foi atribuído à maior quantidade de amostra, que causaria deslocamento natural na posição dos picos²⁸, com sua sobreposição, porém, sem mudança no mecanismo desidratação.

Também foi feito um estudo no qual a curva TG foi obtida para o IMP-2Na, após aquecimento em estufa por 7 dias a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e também após aquecimento até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um aparelho de ponto de fusão. Os resultados destes experimentos podem ser observados nas Figuras 9.4 e 9.5, que apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente. As curvas do IMP-2Na também são apresentadas, para comparação.

Após aquecimento na estufa por 7 dias a 70 °C, a amostra apresentou perda de massa de 9,89 %, referente à desidratação entre a temperatura ambiente e 204 °C. Este resultado sugere que a permanência na estufa foi suficiente apenas para a retirada de uma parte das moléculas de hidratação, estando ainda presentes aproximadamente 2,5 moléculas de água (calc.: 10,30 %).

Nota-se também que, após aquecimento na estufa, as águas são liberadas em temperaturas menores, mostrando que há facilitação no processo de desidratação após a saída das primeiras moléculas de água.

Figura 9.4: Curvas TG do IMP-2Na com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹ e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à 70 °C e (c) aquecido e coletado a 200 °C.

Figura 9.5: – Curvas DTG do IMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nas curvas TG e DTG da amostra coletada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser observado que a desidratação do sal é praticamente completa, possibilitando assim, definir o evento inicial de decomposição do IMP-2Na. Do início do experimento até aproximadamente $193\text{ }^{\circ}\text{C}$, a amostra se mostrou praticamente estável apresentando uma pequena perda de massa de 0,65 %.

Foram também obtidos espectros de IV do IMP-2Na como recebido e após aquecimento a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme se apresenta na Figura 9.6. Concluiu-se que não há mudanças significativas na forma dos espectros das amostras e, portanto, pode-se afirmar que até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a amostra perde apenas moléculas de água. Apesar do infravermelho da amostra aquecida e coletada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ainda apresentar a banda característica de água na região entre $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, esta banda pode ser

atribuída aos grupos hidroxilas da ribose e a alguma banda característica do grupamento NH. Esta hipótese é reforçada devido ao alargamento na forma da banda.

Figura 9.6: Espectros de absorção na região do infravermelho do IMP-2Na em pastilha de KBr, (a) como recebido, (b) aquecido e coletado a 200 °C.

9.3.2 Caracterização do resíduo

O material formado no suporte de amostra aos 850°C foi coletado e obteve-se o seu espectro de infravermelho para caracterização, o qual é apresentado na Figura 9.7.

Figura 9.7: Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo do IMP-2Na obtido sob ar a 850°C.

Este estudo não foi conclusivo, pois os fosfatos de sódio inorgânicos devem apresentar espectros semelhantes. Entretanto, considerando a coincidência estequiométrica e as informações do Merk Index⁴⁵, pode-se atribuir com relativo grau de certeza o resíduo, como sendo o pirofosfato de sódio.

A curva DTA (Fig. 9.8) confirma a hipótese da desidratação por etapas, porém sem clareza na saída da última ½ molécula de água e mostra uma série de eventos

exo e endotérmicos referentes às etapas de decomposição descritas para as curvas TG/DTG.

Figura 9.8: Curva DTA obtida para o sal IMP-2Na em razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar (vazão de 100 mL min^{-1}) e massa de amostra de 10 mg.

9.4 CONCLUSÃO

Estes estudos mostraram que o IMP-2Na se decompõe com perda de 7,5 moléculas de água de hidratação que são liberadas, consecutivamente, sendo a última 0,5 água mais fortemente ligada ao composto.

A decomposição segue-se com liberação da base purínica, seguida do açúcar, gerando um resíduo de pirofosfato de sódio.

Capítulo 10

5'-guanilato monofosfato

disódico

10.1 INTRODUÇÃO

10.1.1 5'-Guanilato monofosfato de sódio (GMP-2Na)

O GMP-2Na é outra substância pertencente à classe dos nucleotídeos, amplamente usada como realçador de sabor¹⁶, assim como o IMP-2Na. Suas estruturas são similares, com a diferença que o GMP-2Na apresenta um grupo NH_2 localizado no anel pirimidina da base purínica. Sua fórmula estrutural está apresentada a seguir:

10.2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento térmico deste sal, investigando as etapas de decomposição térmica e caracterizando seus intermediários de decomposição, quando possível.

10.3 RESULTADOS

Na primeira etapa do trabalho, o sal foi submetido à análise elementar, tendo sido constatado que o mesmo conta com sete moléculas de água de hidratação, conforme apresentado na Tabela 10.1, a qual também ilustra os valores calculados para o sal anidro e considerando a presença de oito águas.

Tabela 10.1 Resultados da análise elementar

Amostra	Porcentagem elementar / exp (calc)		
	%C	%N	%H
Experimental	22,56	12,99	4,56
GMP-2Na	(29,50)	(17,20)	(2,97)
GMP-2Na . 7H ₂ O	(22,52)	(13,13)	(4,91)
GMP-2Na . 8H ₂ O	(21,79)	(12,70)	(5,12)

Também foi obtido o espectro de absorção na região do infravermelho apresentado na Figura 10.1, no qual, podem ser observadas as absorções características dos grupos funcionais presentes na estrutura do GMP-2Na. O espectro apresenta poucas mudanças quando comparado ao sal IMP-2Na.

Figura 10.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do GMP-2Na obtido com pastilha de KBr.

A grande hidratação deste sal é observada pela banda de absorção intensa e alargada presente na região entre 3650 e 3000 cm⁻¹, a absorção em 1679 cm⁻¹ e referente a ligação C=O presente no anel da base purínica. As bandas 1088 979 e 834 cm⁻¹ são referentes as deformações assimétricas do grupo fosfato, valores estes, que estão bem próximos ao das vibrações do ácido fosfórico.⁵³

A curva TG/DTG foi obtida sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 850 °C, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra em suporte de α -alumina.

Na Figura 10.2 apresentam-se as curvas TG/DTG para o GMP-2Na, como recebido, isto é, sem purificação e nem tratamento térmico para a retirada das águas de hidratação.

Figura 10.2: Curva TG/DTG do GMP-2Na sob atmosfera de ar com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando 10 mg de amostra em suporte de α -alumina.

Neste experimento fica clara a elevada hidratação do sal, podendo ser visto que ocorre perda de massa mesmo em temperatura ambiente, quando somente a vazão do gás está presente e, calculou-se que aproximadamente 23 % (1º evento térmico) da massa de amostra colocada no suporte seja devido a liberação das águas de hidratação.

Cálculos estequiométricos permitem propor a seguinte seqüência de desidratação para o sal:

- 22,0 até 92,0 °C: saem 5 H₂O (TG 16,46; calc.: 16,89 %)
- 92,0 até 131,7 °C: saem 1,5 H₂O (TG 4,81; calc.: 5,07 %)
- 177,7 até 222,0 °C: sai 0,5 H₂O (TG 1,43; calc.: 1,69 %)

Sendo o primeiro processo subdividido em dois, de acordo com a curva DTG, porém sem definição suficiente para permitir cálculos precisos.

Na seqüência observa-se a decomposição do sal anidro, que se inicia provavelmente pela saída da purina entre 223,7 e 508,9 °C (TG: 28,09; calc.: 28,15 %). Na sequência ocorre decomposição do restante do sal, de forma não tão bem definida quanto observado no caso do IMP-2Na, com formação de resíduo de 24,65 % em 844,9 °C, que foi atribuído à presença de pirofosfato de sódio, Na₄P₂O₇ (calc.: 24,93 %). Devido à falta de definição da curva, não foi feita uma proposta para a saída da ribose, como no caso anterior.

10.3.1 Detalhamento da desidratação

A exemplo do caso anterior, considerando a elevada hidratação do composto, o mesmo foi submetido ao aquecimento a 70°C durante 7 dias e aquecido a 200 °C em um aparelho de ponto de fusão, para eliminação das águas de hidratação e submetidos à análise por termogravimetria. Os resultados são apresentados na Figura 10.3 para TG e Figura 10.4 para DTG.

Pode-se observar que ocorre uma mudança no mecanismo após aquecer durante 7 dias a 70 °C. Segundo cálculos estequiométricos:

- 30,0 até 166,2 °C: saem 1,5 H₂O (TG 3,60; calc.: 3,38 %)
- 166,2 até 158,6 °C: saem 3 H₂O (TG 11,8; calc.: 10,13 %)

Ou seja, após aquecimento nas condições acima sobram 4,5 águas de hidratação que são liberadas em mecanismo diferente de quando havia 7 águas de hidratação.

Após aquecimento a 200 °C, observa-se desidratação do sal, com resíduo pouco significativo de água. O interessante a notar é que após secagem, o primeiro evento de decomposição se torna bem mais abrupto, com cinética mais rápida.

Figura 10.3: Curvas TG do GMP-2Na com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹ e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à 70 °C e (c) aquecido e coletado a 200 °C.

Figura 10.4: Curvas DTG do GMP-2Na com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e massa de amostra de 10 mg em suporte de α -alumina, (a) como recebido, (b) após 7 dias de estufa à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) aquecido e coletado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 10.5 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do GMP-2Na como recebido e da amostra coletada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que nada ocorre na estrutura molecular do sal e, que realmente, até esta temperatura somente água é liberada.

Figura 10.5: Espectros de absorção na região do infravermelho (a) GMP-2Na como recebido, e (b) amostra aquecida e coletada a 200 °C.

10.3.2 Caracterização do resíduo

O material formado no suporte de amostra aos 850°C foi coletado e obteve-se o seu espectro de infravermelho para caracterização, o qual é apresentado na Figura 10.6.

Figura 10.6: Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo final produzido pelo GMP-2Na coletado no suporte de amostra após a realização da curva TG.

Como no caso anterior, este estudo entretanto, não foi conclusivo, pois os fosfatos de sódio inorgânicos devem apresentar espectros semelhantes. Contudo, considerando a coincidência estequiométrica e as informações do Merk Index⁴⁵, pode-se atribuir com relativo grau de certeza o resíduo, como sendo o pirofosfato de sódio.

Deve-se salientar que o espectro é praticamente idêntico ao da Figura 9.7, obtido para o IMP-2Na, devendo tratar-se do mesmo resíduo, o que é consistente com os cálculos estequiométricos e semelhança estrutural em ambos os casos.

A curva DTA (Fig. 10.7) confirma a hipótese da desidratação por etapas, porém sem clareza na saída da última $\frac{1}{2}$ molécula de água, e mostra uma série de eventos exo e endotérmicos referentes às etapas de decomposição descritas para as curvas TG/DTG.

Figura 10.7: Curva DTA obtida para o sal GMP-2Na utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar (vazão de 100 mL min^{-1}) e massa de amostra de 10 mg.

10.4 CONCLUSÃO

Estes estudos mostraram que o GMP-2Na se decompõe com perda de 7,0 moléculas de água de hidratação que são liberadas consecutivamente, sendo a última 0,5 água mais fortemente ligada ao composto.

A decomposição segue-se com liberação da base purínica, seguida da decomposição do restante da molécula, gerando um resíduo de pirofosfato de sódio.

Capítulo 11

Conclusão Geral

11.1 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos por TG, pode-se concluir que a decomposição térmica do ácido glutâmico ocorre em três processos distintos, sendo o primeiro atribuído à perda de uma molécula de água após a fusão do ácido. Em seguida, o produto se decompõe gerando um resíduo carbonizado de difícil caracterização que é decomposto em atmosfera de ar, no terceiro processo.

A curva DSC do ácido glutâmico obtida desde temperatura sub-ambiente, não apresentou nenhum evento de transição vítrea ou mudança de fase, sendo possível apenas visualizar o processo de fusão em 206,7 °C.

A principal conclusão desta etapa foi a de que a decomposição do ácido glutâmico se dá pela formação do ácido piroglutâmico durante o primeiro evento de decomposição térmica.

Pode-se concluir que os sais monossubstituídos de Li^+ , Na^+ do ácido glutâmico foram sintetizados e que a ação dos metais nos compostos é percebida pelo aumento da estabilidade térmica e do ponto de fusão.

O sal de amônio apresenta mecanismo de decomposição, que envolve a desidratação, perda de uma molécula de NH_3 , gerando o ácido glutâmico o qual se decompõe em ácido piroglutâmico e subsequente decomposição oxidativa sem geração de resíduo.

Pode também ser concluído que a substituição no grupo carboxílico α -amino ocorre preferencialmente em concordância com sua maior acidez, em comparação com o outro grupo carboxílico existente na molécula do ácido glutâmico.

Os sais dissustituídos de cátions de metais alcalinos do ácido glutâmico foram obtidos e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Dos estudos termogravimétricos conclui-se que, os sais dissustituídos apresentam estabilidade térmica maior quando comparados com os sais monossustituídos dos mesmos metais. Essa estabilidade pode ser atribuída à presença dos dois cátions na estrutura do sal, o que pode aumentar as interações entre as cargas, fornecendo assim, um maior ponto de fusão e maior temperatura de decomposição térmica.

Outra conclusão importante que pode ser tirada desses estudos é o fato de que nos sais dissustituídos, a conversão térmica de glutamato para piroglutamato não ocorre, indicando que a substituição na carboxila impede esta reação intramolecular de formação do anel.

Também pode-se concluir que os glutamatos de metais alcalino-terrosos, assim como, o ácido glutâmico e os glutamatos de metais alcalinos monossustituídos, convertem-se aos seus respectivos piroglutamatos durante o primeiro evento térmico após desidratação e que ocorre perda de duas moléculas de água estrutural em 220 °C para tal transformação.

Os sais de magnésio, cálcio, estrôncio e bário se decompõem com perda de água e conversão aos respectivos piroglutamatos, mostrando que a neutralização se dá na carboxila na posição α -amino.

Após conversão aos piroglutamatos, a subsequente decomposição ocorre por etapas de difícil caracterização, produzindo os respectivos carbonatos. A estabilidade térmica dos carbonatos pode ser observada nas curvas TG, em ordem

crescente de estabilidade: $\text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3$, que se decompõe produzindo como resíduos finais dos sais os respectivos óxidos.

O sal de magnésio em seu processo de decomposição, não apresenta um patamar bem definido para o produto MgCO_3 produzindo diretamente o MgO .

Os estudos mostraram que o IMP-2Na se decompõe com perda de 7,5 moléculas de água de hidratação que são liberadas, consecutivamente, sendo a última 0,5 água mais fortemente ligada ao composto. A decomposição segue-se com liberação da base purínica, seguida do açúcar, gerando um resíduo de pirofosfato de sódio.

Para o caso do GMP-2Na a decomposição ocorre com perda de 7,0 moléculas de água de hidratação que são liberadas consecutivamente, sendo a última 0,5 água mais fortemente ligada ao composto. A decomposição segue-se com liberação da base purínica, seguida da decomposição do restante da molécula, gerando um resíduo de pirofosfato de sódio.

Referências

REFERÊNCIAS

1. RAW, I.; MENNUCCI, L.; KRASILCHICK, M. **A biologia e o homem**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001. 404 p.
2. BENNET, T. P.; FRIEDEN, E. **Tópicos modernos de bioquímica: estrutura e função das moléculas biológicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1987. 175 p.
3. OWUSU-APENTEN, R. K. **Introduction to food chemistry**. Boca Raton: CRC, 2005. 249 p.
4. DEMAN, J. M. **Principles of food chemistry**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 520 p.
5. CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. A. **Bioquímica ilustrada**. Porto Alegre: Artes Médicas Sul (ARTMED), 1996. 446 p.
6. BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. Berlin: Springer, 2004. 1070 p.
7. TAPIERO, H.; MATHÉ, G.; COUVREUR, P.; TEW, K. D. Free amino acids in human health and pathologies II: Glutamine and glutamate. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 56, n. 9, p. 446-457, 2002.
8. CONTINEANU, I.; CHIVU, L.; PERIŞANU, Şt. The enthalpies of combustion and formation of L- α -glutamic and 6-aminohexanoic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, n. 1, p. 3-6, 2005.
9. POPULIN, T.; MORET, S.; TRUANT, S.; CONTE, L. S. A survey on the presence of free glutamic acid in foodstuffs, with and without added monosodium glutamate. **Food Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 1712-1717, 2007.
10. PRESCOTT, J. Effects of added glutamate on liking for novel food flavors. **Appetite**, v. 42, n. 2, p. 143-150, 2004.
11. JANARTHANAN, C.; MOTTOLA, H. A. Enzymatic determinations with rotating bioreactors: Determination of glutamate in food products. **Analytica Chimica Acta**, v. 369, n. 1-2, p. 147-155, 1998.

-
- 12.OKIYAMA, A.; BEAUCHAMP, G. K. Taste dimensions of monosodium glutamate (msg) in a food system: role of glutamate in young american subjects. **Physiology & Behavior**, v. 65, n. 1, p. 177–181, 1998.
- 13.KENNEY, R. A. The chinese restaurant syndrome: an anecdote revisited. **Food and Chemical Toxicology**, v. 24, n. 4, p. 351-354, 1986.
- 14.DAGET, N.; GUION, P. Influence of glutamic acid or its salts on the sensory characteristics of a chicken broth: reduction of sodium intake. **Food Quality and Preference**, v. 1, n. 3, p. 93-101, 1989.
- 15.DRYHURST, G. **Electrochemistry of biological molecules**. New York: Academic Press, 1977. 601 p.
- 16.BURDOCK, G. A. **Fenalori's Handobook of flavor ingredients**. Boca Raton: CRC. 2005. 2009 p.
- 17.WIFALL, T. C.; FAES, T. M.; TAYLOR-BURDS, C. C.; MITZELFELT, J. D.; DELAY, E. R. An analysis of 5'-inosine and 5'-guanosine monophosphate taste in rats. **Chemical Sense**, v. 32, n. 2, p. 161-172, 2007.
- 18.O'CONNELL, C. A.; DOLLIMORE, D. A study of the decomposition of calcium propionate, using simultaneous TG-DTA. **Thermochimica Acta**, v. 357, n. 1-2, p. 79-87, 2000;
- 19.HODSON, N. A.; LINDEN, R. W. A. The effect of monosodium glutamate on parotid salivary flow in comparison to the response to representatives of the other four basic tastes. **Physiology & Behavior**, v. 89, n. 1, p. 711-717, 2006.
- 20.YAMAGUCHI, S. Synergistic taste effect of monosodium glutamate and disodium 5'-inosinate. **Journal of Food Science**, v. 32, n. 4, p. 473-478, 1967.
- 21.BELLISLE, F. Glutamate and the UMAMI taste: sensory, metabolic, nutritional and behavioural considerations. A review of the literature published in the last 10 years. **Neuroscience and Biobehavioral Reviews**, v. 23, n. 3, p. 423-438, 1999.
- 22.NINOMIYA, Y. Umami: an oriental or a universal taste? **Chemosense**, v. 5, n. 3, p. 2-8, 2003.

- 23.KAWAI, M.; OKIYAMA, A. UEDA, Y. Taste enhancements between various aminoacids and IMP. **Chemical Sense**, v. 27, n. 8, p. 739-745, 2002.
- 24.YAMAGUCHI, S.; NINOMIYA, K. Umami and food palatability. **The Journal of Nutrition**, v. 130, n. 4, p. 921S-926S, 2000.
- 25.SIMÃO, A. M. **Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico**. São Paulo: Nobel, 1986. 274 p.
- 26.DOLLIMORE, D.; O'CONNELL, C. A. A comparison of the thermal decomposition of preservatives, using thermogravimetry and rising temperature kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 324, n. 1-2, p. 33-48, 1998.
27. MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal-analysis. **Thermochimica Acta**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1979.
28. WENDLANT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley, 1985. 814 p.
- 29.CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVEGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. Influence of experimental factors on results of thermogravimetric analysis. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.
- 30.IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- 31.GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.
- 32.BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influence of some experimental parameters on the results of differential scanning calorimetry - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- 33.GORDON, S. Differential thermal analysis topics in chemical instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v.40, n. 2, p. A87-A116, 1963.
- 34.IONASHIRO, M. **Giolito**: princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz editorial, 2004. 82 p.
- 35.SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1996. v. 2

36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1582 – 04: Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry**. Philadelphia: ASTM, 2004. v.14.02, 9 p. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=35226>. Acesso em: 29 out. 2005
37. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E2040 – 08: Standard test method for mass scale calibration of thermogravimetric analyzers**. Philadelphia: ASTM, 2008. v.14.02, 3 p. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=63887>. Acesso em: 21 dez. 2008.
38. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E967 – 08 Standard practice for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers**. Philadelphia: ASTM, 2008. v.14.02, 4 p. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=66358>. Acesso em: 21 dez. 2008.
39. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E968 – 02 Standard practice for heat flow calibration of differential scanning calorimeters**. Philadelphia: ASTM, 2002. v.14.02, 5 p. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=64655>. Acesso em: 21 dez. 2008.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1641 – 07 Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry**. Philadelphia: ASTM, 2007. v.14.02, 6 p. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=53335>. Acesso em: 04 set. 2007
41. SILVERTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 1994. 387 p.
42. POUCHERT, C.J. **The Aldrich library of FT-IR spectra**. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1985. v. 1.
43. VLASE, T.; VLASE, G.; DOCA, M.; DOCA, N. Specificity of decomposition of solids in non-isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 2, p. 597-604, 2003.

-
- 44.VLASE, T.; VLASE, G.; DOCA, N. Thermal stability of food additives of glutamate and benzoate type. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n. 2, p. 425-428, 2005.
- 45.THE MERCK index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biological. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1v
- 46.FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487-523, 1966
- 47.FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetry data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
- 48.OSAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
- 49.GUINESI, L. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; SANTOS, A. F.; CAPELA, M. V. TITANIUM(IV)–EDTA COMPLEX: Kinetics of thermal decomposition by non-isothermal procedures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n. 2, p. 301-307, 2006.
50. MÁLEK, J.; CRIADO, J. M.; SESTAK, J.; MILITKI, J. The boundary conditions for kinetic models. **Thermochimica Acta**, v. 153, p. 429-432, 1989.
51. CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D. A generalized form of the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 215, p. 109-117, 1993.
52. DOLLIMORE, D.; EVANS, T. A.; LEE, Y. F.; WILBUM, F. W. Calculation of activation energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from A and E values. **Thermochimica Acta**, v. 188, n. 1, p. 77-85, 1991.
53. VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 407-433, 1998
- 54.DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961.

55.DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

56.MÁLEK, J.; SESTÁK, J.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; CRIADO, J. M.; ORTEGA, A. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature-or rate-controlled) for kinetic studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 1-2, p. 71-87, 1992.

57.TOBÓN-ZAPATA, G. E.; FERRER, E. G.; ETCHEVERRY, S. B.; BARAN, E. J. Thermal behaviour of pharmacologically active lithium compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, n. 1, p. 29-35, 2000.

58.ARAI, Y.; SPARKS, D. L. ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 2, p. 317–326, 2001.