UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudo do comportamento térmico de aditivos alimentares usando
técnicas termoanalíticas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Jany Hellen Ferreira de Jesus

São Carlos

2019

Jany Hellen Ferreira de Jesus

Estudo do comportamento térmico de aditivos alimentares usando
técnicas termoanalíticas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof Dr Éder Tadeu Gomes Cavaleiro

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Jany Hellen Ferreira de Jesus

Data: 05/11/2019

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

De Jesus, Jany Hellen Ferreira

Estudo do comportamento térmico de aditivos alimentares usando técnicas termoanalíticas / Jany Hellen Ferreira De Jesus. — São Carlos, 2019.
131 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

1. Aditivos Alimentares. 2. Análise Térmica. 3. Polimorfismo. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Helena e Jailton, minha base, por todo apoio oferecido durante toda a vida. O amor de vocês foi fundamental para que eu me tornasse o que sou hoje. A toda minha família, pelo companheirismo. Fico feliz por poder contar com vocês sempre!

À USP por toda estrutura fornecida para desenvolvimento do trabalho. Ao CNPq pela bolsa concedida e à CAPES pelo financiamento do estágio no exterior. À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Éder, meu orientador, pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa. Obrigada por acreditar em meu potencial e por todo aprendizado e confiança transmitida nesses anos junto ao grupo. Seus ensinamentos foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada também pela paciência. Às técnicas do LATEQS, por toda ajuda e ensinamentos.

Aos membros da banca, tanto de qualificação quanto de defesa, pela disponibilidade e contribuições para o trabalho. A todos os professores e técnicos do IQSC, por todos os ensinamentos e disponibilidade.

Agradeço também a todos os professores da Universidade Federal de Sergipe e do Instituto Federal de Sergipe pelo convívio e por todo conhecimento passado, além do crescimento pessoal e acadêmico, em especial a Luciane, minha orientadora de iniciação científica e mestrado, por quem tenho um enorme carinho.

E o que seria da vida sem os amigos? Agradeço pelos amigos que a vida me deu, que apesar da distância, estiveram sempre ao meu lado nos momentos em que mais precisei. Sei que posso sempre contar com vocês. Aos que fiz durante a graduação, o mestrado e o doutorado, foi ótimo tomar um café com vocês.

Enfim, a todos que fizeram parte dessa jornada, direta ou indiretamente, muito obrigada!

“Eu sou a chuva que lança a areia do
Saara sobre os automóveis de Roma”

(Caetano Veloso)

RESUMO

As mudanças nos hábitos alimentares da população mundial e a necessidade de produção e conservação de grandes quantidades de alimentos requer o uso cada vez mais frequente de aditivos alimentares, tornando estudos que caracterizem esses aditivos necessários, incluindo seu comportamento térmico e produtos gerados quando o aquecimento/resfriamento é envolvido. Nesse escopo, o objetivo desse trabalho foi a caracterização do comportamento térmico de alguns aditivos alimentares, e seus derivados, usando técnicas termoanalíticas como termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, e termomicroscopia, além da caracterização dos gases evolidos por termogravimetria acoplada ao infravermelho e ao espectrômetro de massas. Também foram utilizadas técnicas auxiliares como cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X pelo método de pó para caracterização de intermediários de degradação e resíduos formados. Os sais de inosina 5'-monofosfato com metais alcalinos e alcalinoterrosos foram estáveis até temperaturas em torno de 200 °C, com exceção da inosina 5'-monofosfato, que foi o mais instável. Os produtos de degradação identificados foram água, ácido cianídrico e ácido isociânico. No caso do ácido sórbico, foi observada uma sublimação parcial, antes da fusão em 136 °C. A decomposição dos sorbatos de potássio e cálcio, em atmosfera de ar, ocorreu em temperaturas mais elevadas, em torno de 242 e 268 °C, respectivamente, com a formação de seus respectivos carbonatos e posterior decomposição em óxidos. O cloreto sórbico apresentou evaporação/decomposição entre temperatura ambiente até 120 °C. Os antioxidantes butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno e *terc*-butilhidroquinona fundiram em temperaturas relativamente baixas, em 63; 74; 138 °C respectivamente, e evaporaram em seguida. Para os antioxidantes galato de propila, octila e dodecila a fusão ocorreu em temperaturas mais elevadas, 150, 95 e 101 °C, respectivamente, seguida da decomposição em torno de 183; 195 e 221 °C respectivamente. Para todos os antioxidantes, os ciclos de DSC mostraram a formação de polimorfos a partir do material fundido, confirmados por difração de raios X e termomicroscopia.

Palavras chave: Aditivos alimentares. Realçador de sabor. Conservante. Antioxidante. Análise térmica. Polimorfismo.

ABSTRACT

The changes in the eating habits and the increasing demand for processed and industrialized food induced a more frequent use of food additives by the industry to enhance their durability. Thus, the study of thermal stability and characterization of degradation intermediates of additives is important due to the necessity to understand the stability and nature of degradation products that can be generated during the food processing when heating and cooling are involved. In this context, the aim of this work was the study of thermal behavior of some food additives, and some related compounds, using thermoanalytical techniques such as thermogravimetry, differential thermal analysis, differential calorimetry scanning and thermomicroscopy, besides characterization of evolved gases by thermogravimetry coupled to infrared and mass spectrometry. In addition, auxiliary techniques such as high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy and X ray diffraction were used to characterize some intermediates of degradation and residues. Alkaline and alkaline earth salts of inosine 5'-monophosphate were stable up 200 °C, exception for IMP, the most unstable. The degradation products identified were water, hydrocyanic acid and isocyanic acid. For sorbic acid, it was observed some sublimation before melting at 136 °C. The decomposition for potassium and calcium salts occurred at higher temperatures, up to 242 e 268 °C, respectively (air atmosphere) and resulting in the respective carbonates and posteriorly oxides. Sorbic chloride began its evaporation/decomposition at room temperature and proceeded up to 120 °C. Butylhydroxyanisole, butylhydroxytoluene e terc-butylhydroquinone antioxidants melted at relatively low temperatures, 63; 74; 138 °C respectively, and then evaporated. Propyl, octyl and dodecyl gallate antioxidants melted at higher temperatures, 150, 95 e 101 °C respectively, followed by decomposition up to 183; 195 e 221 °C, respectively. For all antioxidants, DSC cycles showed polymorphism from melted, confirmed by X ray diffraction and thermomicroscopy.

Key words: Food additives. Flavor enricher. Preservatives. Antioxidants. Thermal analysis. Polymorphism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valores envolvidos no mercado de aditivos alimentares por categoria (2007). Adaptado de (FONTANILLE; LARROCHE, 2010)	18
Figura 2 - Fórmula estrutural da inosina 5'-monofosfato de sódio.....	20
Figura 3 - Fórmula estrutural do ácido sórbico.	22
Figura 4 - Fórmula estrutural do (a) Butilhidroxitolueno (b) Butilhidroxianisol (c) terc-butilhidroquinona e (d) Galato de propila/octila/docelila.	23
Figura 5 - Exemplo de curvas DSC para (a) um sistema monotrópico (sulfapiridina, condições: 15 mg de amostra, razão de aquecimento 5 °C min ⁻¹) e (a) um sistema enantiotrópico (perclorato de potássio, condições: 15 mg de amostra, razão de aquecimento 2 °C min ⁻¹) (Adaptado de PERRENOT; WIDMANN, 1994).....	28
Figura 6 - Espectros na região do infravermelho para o IMP, IMP-2Na e IMP-Ca.	46
Figura 7 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA para IMP, IMP-2Li, IMP-2Na, IMP-2K, IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina.....	48
Figura 8 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA para IMP-2Na e IMP-Ca como representativos de cada série. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 60 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 12 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina.....	49
Figura 9 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos produtos gasosos evoluídos durante a decomposição do (a) IMP-2Na e (b) IMP-Ca.....	53
Figura 10 - Curvas DSC do IMP-2Na (a) 10 °C min ⁻¹ em cadinho fechado com furo central de 0,7 mm e pressão ambiente (b) 10 °C min ⁻¹ , cadinho aberto e pressão ambiente (c) 10 °C min ⁻¹ , cadinho aberto sob 150 psi (d) 5 °C min ⁻¹ , cadinho aberto e pressão ambiente (e) 20 °C min ⁻¹ , cadinho aberto e pressão ambiente, todos em atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹).	55
Figura 11 - Curvas DSC para IMP, IMP-2Li, IMP-2Na, IMP-2K, IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba. Condições: razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de c.a. 6 mg em um cadinho aberto de alumínio.....	56
Figura 12 - Difratogramas para os resíduos gerados durante a termogravimetria para (a) IMP (b) IMP-2Li (c) IMP-2Na (d)	

IMP-2K (e) IMP-Mg (f) IMP-Ca (g) IMP-Sr e (h) IMP-Ba e comparação com base de dados (MDI Jade 5.0).....	57
Figura 13 - Mecanismo proposto para a decomposição térmica do IMP e seus sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos. Esta é uma representação genérica, as temperaturas específicas de cada evento e para cada composto estão reunidas na Tabela 4.....	59
Figura 14 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl- Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina.	64
Figura 15 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl- Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg (3,5 ± 0,1 mg para o K-Sor), em cadinho aberto de α-alumina.	65
Figura 16 - Curva TG (modo isotérmico) para o H-Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ até temperatura antes da fusão (125 °C), atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 1,5 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α- alumina.	67
Figura 17 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o H-Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 5,0 ± 0,1 mg em cadinho fechado de alumínio.	68
Figura 18 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento- aquecimento para o K-Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 6,0 ± 0,1 mg em cadinho fechado de alumínio com furo central de 0,7 mm.	69
Figura 19 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para a amostra original de H-Sor, após sublimação e coletado na termobalança a 125 °C.	70
Figura 20 - Fotografias da termomicroscopia durante o aquecimento e resfriamento do (a) H-Sor na faixa de 30 – 140 °C e (b) K-Sor na faixa de 130 – 190 °C. Magnificação 100X.	72
Figura 21 - Difrátogramas de raios X do H-Sor comercial, após tratamento térmico, sublimado e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).	73
Figura 22 - Difrátogramas dos intermediários sólidos para o K-Sor a (a) 850 °C e para o Ca-Sor a (b) 550 °C e (c) 750 °C e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).	74
Figura 23 - Difrátogramas de raios X para o K-Sor antes, durante e após a transição sólido-sólido e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).	75
Figura 24 - (a) Total Ion Chromatogram (TIC) e (b) Extracted Ion Chromatogram (EIC) da amostra analisada.	76

Figura 25 - Fragmentação do íon de m/z 113.....	77
Figura 26 - Mecanismo proposto para o comportamento térmico do (a) H-Sor (b) K-Sor (c) Ca-Sor and (d) Cl-Sor em N ₂	78
Figura 27 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de platina.	81
Figura 28 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de platina.	82
Figura 29 - Curva TG (modo isotérmico) para o BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ até temperatura próxima do evento, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 2,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina. Temperaturas indicadas para cada caso, nas quais houve 5% de perda de massa na curva dinâmica.	84
Figura 30 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o BHA. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.....	85
Figura 31 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o BHT (a) com isoterma ao final do ciclo e (b) sem isoterma ao final do ciclo. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.	86
Figura 32 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.....	87
Figura 33 - Curvas DSC sob pressão (75 psi e 150 psi) e pressão ambiente (14,7 psi), para o BHA. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de alumínio.	88
Figura 34 - Fotografias da termomicroscopia durante os eventos térmicos do (a) BHA e (b) TBHQ. Magnificação de 100x.....	90
Figura 35 – Difratoograma do BHA da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.....	92
Figura 36 - Difratoograma do BHT da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. * = sem isoterma ao final do ciclo.....	93

Figura 37 - Difratoograma do TBHQ da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.	94
Figura 38 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para o BHA, BHT e TBHQ antes e após serem evaporados a 190, 190 e 225 °C, respectivamente, e posteriormente depositados. *Amostra coletada no tubo de ensaio após evaporação.	95
Figura 39 - Mecanismo proposto para o comportamento térmico do (a) BHA (b) BHT e (c) TBHQ. *=sem isoterma; sI=sólido I; sII=sólido II; sIII=sólido III em N ₂	97
Figura 40 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do GP, GO e GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina.	100
Figura 41 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do GP, GO e GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α-alumina.	101
Figura 42 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GP. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg, em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.	103
Figura 43 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GO. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.	104
Figura 44 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min ⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.	105
Figura 45 - Difratoograma do GP da fase comercial e da fase formada após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.	107
Figura 46 - Difratoograma do GO da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.	107
Figura 47 - Difratoograma do GD da fase comercial e da fase formada após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.	108
Figura 48 - Fotografias da termomicroscopia durante o aquecimento e resfriamento do (a) GP, (b) GO e (c) GD. Magnificação 100x.	110
Figura 49 - Mecanismos propostos para o comportamento térmico do (a) GP (b) GO e (c) GD. sI = sólido I; sII = sólido II; sIII = sólido III; l = líquido em N ₂	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação, definição e exemplos de aditivos alimentares com uso permitido no Brasil (Adaptado de ANVISA, 1997; BRANEN et al., 2002; AUN et al., 2011)	19
Tabela 2 - Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho	35
Tabela 3 – Teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos por meio da análise elementar e calculados para IMP e seus sais derivados, conforme fórmula apresentada	44
Tabela 4 – Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa e faixa de temperatura para decomposição térmica do IMP e seus sais sob atmosfera de ar e nitrogênio ^a	50
Tabela 5 - Comparação entre os números de onda dos picos do espectro obtido na análise de gases evolvidos e da base de dados Nicolet TGA Vapor Phase e EPA Vapor Phase	54
Tabela 6 - Comparação entre o 2 θ dos difratogramas obtidos e os difratogramas da base de dados (MDI Jade 5.0).	58
Tabela 7 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa, intervalos de temperatura e picos DTA para decomposição térmica do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl-Sor sob atmosfera de ar e nitrogênio ^a	66
Tabela 8 - Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia e entropia dos eventos observados para o H-Sor e K-Sor.....	69
Tabela 9 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa, intervalos de temperatura e picos DTA para decomposição térmica do BHA, BHT e TBHQ sob atmosfera de ar e nitrogênio ^a	83
Tabela 10 – Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia e entropia dos eventos observados para o BHA, BHT e TBHQ ^a	87
Tabela 11 – Atribuição dos eventos térmicos e temperaturas para a transição sólido-sólido, fusão e evaporação observadas para o BHA sob diferentes pressões ^a	89
Tabela 12 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa e faixa de temperatura para decomposição térmica do GP, GO e GD sob atmosfera de ar e nitrogênio.....	102
Tabela 13 - Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia, entropia e natureza endo ou exotérmica dos eventos observados para o GP, GO e GD, nas curvas DSC ^a	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ACS	<i>American Chemical Society</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHA	Butilhidroxianisol
BHT	Butilhidroxitolueno
Ca-Sor	Sorbato de cálcio
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
Cl-Sor	Cloreto sórbico
DNA	Ácido desoxirribonucleico, do inglês, <i>Deoxyribonucleic acid</i>
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential scanning Calorimetry</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês, <i>Differential thermal analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês, <i>Derivative thermogravimetry</i>)
EGA	Análise de gases evoluídos (do inglês, <i>Evolved gas analysis</i>)
EIC	Cromatograma de íons extraídos (do inglês, <i>Extracted Ion Chromatogram</i>)
GD	Galato de dodecila
GO	Galato de octila
GP	Galato de propila
H-Sor	Ácido sórbico
IMP	Ácido Inosínico
IMP-2K	Inosina 5'-monofosfato de potássio
IMP-2Li	Inosina 5'-monofosfato de lítio
IMP-2Na	Inosina 5'-monofosfato de sódio

IMP-Ba	Inosina 5'-monofosfato de bário
IMP-Ca	Inosina 5'-monofosfato de cálcio
IMP-Mg	Inosina 5'-monofosfato de magnésio
IMP-Sr	Inosina 5'-monofosfato de estrôncio
K-Sor	Sorbato de potássio
ORTEP	Do inglês, <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
PA	Para Análise
Psi	Libra-força por polegada quadrada (do inglês, <i>Pound force per square inch</i>)
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SVS/MS	Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde
TBHQ	<i>Terc</i> -butilhidroquinona
TG	Termogravimetria/Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetry</i> ou <i>Thermogravimetric analysis</i>)
TG-FTIR	Termogravimetria acoplada à espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Thermogravimetry coupled with a Fourier-transform infrared spectrometer</i>)
TG-MS	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (do inglês, <i>Thermogravimetry coupled with a mass spectrometer</i>)
TIC	Cromatograma de íons totais (do inglês, <i>Total Ion Chromatogram</i>)
TM	Termomicroscopia (do inglês <i>Thermomicroscopy</i>)

SUMÁRIO

Capítulo 1	16
1.1 INTRODUÇÃO	17
1.1.1 Aditivos Alimentares	18
1.1.1.2 Realçadores de sabor	20
1.1.1.2 Conservantes	21
1.1.1.3 Antioxidantes	22
1.1.2 Análise Térmica	23
1.1.2.1 Calorimetria exploratória diferencial aplicada ao estudo de polimorfismo	26
1.2 OBJETIVOS	33
1.2.1 Objetivo Geral	33
1.2.2 Objetivos específicos	33
Capítulo 2	34
2 METODOLOGIA	35
2.1 Reagentes	35
2.2 Síntese do ácido inosínico e dos sais de inosina 5'-monofosfato com metais alcalinos e alcalinoterrosos	36
2.3 Análise elementar	36
2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	37
2.5 Análise térmica	37
2.5.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	37
2.5.2 Análise de gases evoluídos (EGA)	38
2.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	39
2.5.4 Termomicroscopia (TM)	39
2.6 Difração de raios X	39
2.6.1 Sais de inosina 5'-monofosfato	40
2.6.2 Ácido sórbico e derivados	40
2.6.3 Antioxidantes	40
2.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas	41
2.8 Estudo de evaporação e sublimação	41
Capítulo 3	43
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Realçadores de sabor - Inosina 5'-monofosfato de sódio e derivados)	44
3.1 Análise Elementar	44
3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	45
3.3 Análise Térmica	46
3.4 Difração de raios X dos resíduos da análise térmica	56

3.5 Considerações Parciais.....	60
Capítulo 4.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Conservantes – Ácido sórbico e seus derivados).....	62
4.1 Análise Térmica.....	62
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	69
4.3 Termomicroscopia.....	70
4.4 Difração de raios X.....	72
4.5 Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas	75
4.6 considerações parciais	79
Capítulo 5.....	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Antioxidantes I - butil hidroxianisol, butil hidroxitolueno e terc-butil hidroquinona)	81
5.1 Análise Térmica.....	81
5.2 Termomicroscopia	89
5.3 Difração de raios X.....	91
5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	95
5.5 Considerações Parciais.....	98
Capítulo 6.....	99
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Antioxidantes II - galato de propila, dodecila e octila).....	100
6.1 Análise Térmica.....	100
6.2 Difração de raios X.....	106
6.3 Termomicroscopia	108
6.4 Considerações Parciais.....	113
Capítulo 7.....	114
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
REFERÊNCIAS.....	116
APÊNDICE A	123
APÊNDICE B	125
APÊNDICE C	127
ANEXO A	129

Capítulo 1

1.1 INTRODUÇÃO

Diante da mudança nos hábitos alimentares da população mundial nos últimos anos, tem-se ocorrido a substituição no consumo de alimentos naturais por alimentos processados e/ou industrializados (POLÔNIO; PERES, 2009).

Apesar do uso de aditivos alimentares ocorrer há muitos anos (WILSON; BAHNA, 2005), vem sendo cada vez mais crescente o uso de dessas substâncias pela indústria, uma vez que é necessário aumentar a vida de prateleira dos produtos, bem como melhorar as suas características sensoriais.

A maioria dos grandes supermercados oferece uma variedade de mais de 20000 itens alimentícios, em consequência da disponibilidade de aditivos, que possibilitou a produção contínua de alimentos sazonais e uma abundância de novos produtos alimentícios, além do desenvolvimento de alimentos de conveniência, salgadinhos, alimentos de baixa caloria e promotores da saúde (funcionais), oferecendo ao consumidor uma ampla variedade de produtos (BRANEN et al., 2002).

No entanto, apesar de se tratarem de substâncias químicas adicionadas intencionalmente aos alimentos (AUN et al., 2011) e, mesmo com o aumento no seu uso, o comportamento térmico de alguns desses compostos segue sem grande entendimento, sendo de extrema importância o estudo da estabilidade térmica e caracterização dos intermediários de degradação desses aditivos, visto que eventuais produtos de degradação podem ser formados durante o processamento dos alimentos quando, principalmente o aquecimento, mas também o resfriamento é envolvido. Além disso, a evaporação ou transições de fase podem ocorrer, tornando-se fundamental o conhecimento desse comportamento, de forma a garantir dosagens eficientes e o uso adequado e seguro dos aditivos.

Nesse contexto, as técnicas termoanalíticas têm sido frequentemente utilizadas para entendimento do comportamento térmico de materiais tanto orgânicos, quanto inorgânicos, inclusive na área de segurança alimentar, destacando-se o uso de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termomicroscopia (TM) e análise de gases evolvidos (EGA) por termogravimetria acoplada à espectroscopia na região do infravermelho em fase gasosa (TG-FTIR) ou à espectrometria de massas (TG-MS).

1.1.1 Aditivos Alimentares

Segundo a Portaria Nº 540 - SVS/MS, de 27 de outubro de 1997 da ANVISA, aditivo alimentar é definido como:

“qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento” (ANVISA, 1997).

Historicamente, os aditivos alimentares utilizados inicialmente eram de origem natural, sendo os sintéticos gradativamente introduzidos, tornando-se predominantes (RANDHAWA; BAHNA, 2009).

Mais de 3000 substâncias são aprovadas para uso como aditivos alimentares nos Estados Unidos (WILSON; BAHNA, 2005). Entre 2009 e 2013, o mercado global de aditivos alimentares (excluindo vitaminas, minerais e ingredientes alimentares) cresceu de 29,94 para 36,45 bilhões de dólares. Esse aumento corresponde a 21,7% ou uma média de 5,4% por ano (Write Paper, 2014).

A Figura 1 apresenta os valores envolvidos no mercado global de aditivos alimentares, excluindo vendas de vitaminas, minerais, substitutos de gorduras e ingredientes funcionais.

Figura 1 – Valores envolvidos no mercado de aditivos alimentares por categoria (2007). Adaptado de (FONTANILLE; LARROCHE, 2010)

Os aditivos alimentares constituem um grupo bastante heterogêneo de substâncias e podem ser classificados, de acordo com sua função, como agentes conservantes (antioxidantes ou antimicrobianos), acidulantes, emulsificantes, estabilizantes, espessantes, umectantes, anti-umectantes, corantes, realçadores de sabor e adoçantes (AUN et al., 2011). A Tabela 1 apresenta exemplos de aditivos alimentares com uso permitido no Brasil, reunidos de acordo com sua classe e definição.

Tabela 1 - Classificação, definição e exemplos de aditivos alimentares com uso permitido no Brasil (Adaptado de ANVISA, 1997; BRANEN et al., 2002; AUN et al., 2011)

Classificação*	Definição	Exemplo
Conservante	Substância que impede ou retarda a alteração dos alimentos provocada por microrganismos ou enzimas	Ácido acético, ácido sórbico
Acidulante	Substância que aumenta a acidez ou confere um sabor ácido aos alimentos	Ácido cítrico
Emulsificante	Substância que torna possível a formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento	Sorbitol, Propilenoglicol
Estabilizante	Substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento	Ácido etilenodiaminatetracético Citrato dissódico
Espessante	Substância que aumenta a viscosidade de um alimento	Goma arábica
Antioxidante	Substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa no alimento	Ácido ascórbico, butil Hidroxianisol, galato de propila
Umectante	Substância que protege os alimentos da perda de umidade em ambiente de baixa umidade relativa ou que facilita a dissolução de uma substância seca em meio aquoso	Glicerina
Antiumectante	Substância capaz de reduzir as características higroscópicas dos alimentos e diminuir a tendência de adesão, umas às outras, das partículas individuais	Carbonato de cálcio
Corante	Substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento	Tartrazina
Realçador de Sabor	Substância que ressalta ou realça o sabor/aroma de um alimento	Glutamato monossódico, inosina 5'-monofosfato de sódio
Adoçante	Substância diferente dos açúcares que confere sabor doce ao alimento, e têm por finalidade substituir o açúcar	Aspartame, Sacarina

*Principais funções

Nesse contexto, foram escolhidos para o desenvolvimento do trabalho três classes de aditivos alimentares: os realçadores de sabor, (inosina 5'-monofosfato de sódio e derivados), os conservantes (ácido sórbico e seus derivados) e os antioxidantes (terc-butil hidroquinona, butil hidroxianisol, butil hidroxitolueno e os galatos de propila, octila e dodecila), devido à sua importância industrial e alto consumo no Brasil, sob regulamentação da ANVISA.

1.1.1.2 Realçadores de sabor

Nucleotídeos são moléculas com significativo interesse biológico, uma vez que são constituintes do ácido desoxirribonucleico (DNA). Os nucleotídeos são compostos por três componentes característicos: (1) uma base nitrogenada, (2) uma pentose e (3) um fosfato (NELSON; COX, 2000).

Alguns nucleotídeos da classe dos 5'-nucleotídeos são usados na indústria alimentícia como realçadores de sabor (KOMOROWSKA et al., 2003; REINECCIUS, 2006), sendo mais frequentemente utilizados os sais de sódio de guanosina 5'-monofosfato e inosina 5'-monofosfato (REINECCIUS, 2006).

A inosina 5'-monofosfato de sódio (Figura 2) é um nucleotídeo que contém aproximadamente 7,5 moléculas de água de cristalização, é solúvel em água, não apresenta odor e possui sabor característico (BURDOCK, 2010).

Figura 2 - Fórmula estrutural da inosina 5'-monofosfato de sódio.

Na Europa, além do ácido inosínico (E 630), os sais de sódio (E 631), potássio (E 632) e cálcio (E 633) também são classificados como aditivos alimentares da classe dos realçadores de sabor (HALLAS-MØLLER; HANSEN; KNUDSEN, 2002). No que diz respeito ao uso de derivados da inosina 5'-monofosfato e, segundo a

Resolução RDC nº 1, de 02 de janeiro de 2001 da ANVISA, que aprova o uso de aditivos com a função de realçadores de sabor e estabelece seus limites máximos para os alimentos, é permitido o uso de ácido inosínico, inosinato dissódico, inosinato de potássio e inosinato de cálcio como realçadores, sendo o limite máximo, *quantum satis*¹.

Quanto ao estudo do comportamento térmico desses sais, Matoba et al. 1988, estudaram a decomposição térmica da inosina 5'-monofosfato em solução aquosa e observaram que depois de 1 hora a 100 °C, em pH 4, o nucleosídeo, a base nitrogenada e o ácido fosfórico, foram formados como produto de degradação. Em outro artigo Davídek et al. 1972, investigaram a decomposição térmica do IMP, também em solução aquosa, sendo possível concluir que esta ocorre por uma série subsequente de reações de primeira ordem seguindo o Esquema 1:

Esquema 1 - Sequência de reações envolvidas na degradação do IMP (DAVÍDEK; VELÍŠEK; JANÍČEK, 1972)

1.1.1.2 Conservantes

Alguns ácidos orgânicos são comumente utilizados na indústria alimentícia como conservantes antimicrobianos ou acidulantes, devido à solubilidade, sabor e baixa toxicidade. Como exemplo desses ácidos, pode-se citar o ácido sórbico e seus sais de sódio, potássio e cálcio, que são amplamente utilizados como inibidores eficazes contra microrganismos contaminantes (BRANEN et al., 2002).

Na Europa, o ácido sórbico (E 200) e seus sais de potássio (E 202) e cálcio (E 203) são classificados como aditivos alimentares (HALLAS-MØLLER; HANSEN; KNUDSEN, 2002). Segundo a ANVISA 1988, a quantidade de ácido sórbico ou seus sais de sódio, potássio e cálcio permitida varia de 0,01 a 0,60 g / 100 g dependendo do alimento.

¹ do latim, "quantidade suficiente".

O ácido sórbico ($pK_a = 4,75$) é um ácido insaturado (*trans-trans*) e monocarboxílico (Figura 3). À temperatura ambiente, é um sólido cristalino branco com ponto de fusão de 134 °C e solubilidade em água de 0,16% (*m/m*, 25 °C), enquanto que para o sal de potássio chega a ser superior a 50% (*m/m*, 25 °C). A 100 °C, a solubilidade do ácido sórbico é 3,8% (*m/m*) (THAKUR; SINGH; ARYA, 1994; BUDAVARI, 1996). A maior solubilidade torna o sal sorbato de potássio mais utilizado em alimentos que o ácido sórbico. Em óleos, entretanto, o ácido sórbico é mais solúvel que o sal de potássio (THAKUR; SINGH; ARYA, 1994).

Figura 3 - Fórmula estrutural do ácido sórbico.

Sendo um ácido di-insaturado, o ácido sórbico pode apresentar auto-oxidação na presença de oxigênio, em solução, embora seja estável sob a forma cristalina. Arya, 1980, ao investigar a estabilidade do ácido sórbico em meio aquoso, concluiu que o processo de auto-oxidação produz malonaldeído e compostos carbonílicos.

1.1.1.3 Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias que retardam o aparecimento de alteração oxidativa no alimento. Entre os antioxidantes alimentares permitidos no Brasil, os mais comuns são o butilhidroxianisol (E 320), butilhidroxitolueno (E 321), *terc*-butilhidroquinona (E 319) e galatos de propila (E 310), octila (E 311) ou dodecila (E 312), sendo utilizados também em embalagens de alimentos, rações para animais, cosméticos, borracha e derivados de petróleo de acordo com *U. S. National Library of Medicine, National Institutes of Health*, 2018. Os antioxidantes estudados neste trabalho estão apresentados na Figura 4.

No caso do BHA, o material comercial é uma mistura de dois isômeros, 90–95% do 3-*terc*-butil-4-hidroxianisol e 5–10% do 2-*terc*-butil-4-hidroxianisol (MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004).

Figura 4 - Fórmula estrutural do (a) Butilhidroxitolueno (b) Butilhidroxianisol (c) *tert*-butilhidroquinona e (d) Galato de propila/octila/docelila.

Segundo a ANVISA, 1988, a quantidade permitida pode variar de 0,01 a 0,02; 0,01 a 0,05; 0,02 e 0,01 g / 100 g para o butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno, *tert*-butilhidroquinona e galato de propila/dodecila ou octila, respectivamente, de acordo com o tipo de alimento.

Uma revisão na literatura mostra alguns, porém poucos, estudos a respeito do comportamento térmico desses aditivos, tanto em meio aquoso quanto em estado sólido.

SANHUEZA; NIETO; VALENZUELA, 2000, desenvolveram um modelo que simula o cozimento de subprodutos de aves para estudar a eficácia de alguns antioxidantes como BHT, BHA e TBHQ. A eficácia de cada antioxidante após o tratamento térmico (100 - 200 °C, durante 1 ou 2 h) foi avaliada e mostrou diferentes graus de instabilidade térmica.

1.1.2 Análise Térmica

A análise térmica foi definida como “o estudo da relação entre uma propriedade física de uma amostra e sua temperatura, enquanto é aquecida ou resfriada de uma maneira controlada” (LEVER et al., 2014)², sendo as técnicas mais

² Tradução livre.

difundidas a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise de gases evolvidos (EGA).

Na termogravimetria, a massa da amostra é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo. Com isso, nas curvas termogravimétricas, as variações em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações apresentadas pela massa da amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas em estudos, por exemplo, de decomposição térmica, além de informações sobre composição da amostra inicial ou de algum composto que pode ser formado durante essa decomposição e a composição do resíduo, caso se forme ao final da análise (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1985; IONASHIRO, 2004).

Quando a mudança de massa é medida como uma função do tempo, sob temperatura constante, ela é denominada “isoterma”. Neste método, a amostra é mantida em condições de temperatura constante para um intervalo de tempo (WENDLANDT, 1985; IONASHIRO, 2004).

Na análise térmica diferencial (DTA), se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material de referência, termicamente inerte, ou seja, que não apresenta processos que provoquem mudanças de temperatura. Caso não haja ocorrência de fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1985; IONASHIRO, 2004).

A análise de gases evolvidos (EGA) é a técnica na qual a natureza e/ou a quantidade dos produtos voláteis desprendidos por uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). EGA é uma técnica raramente utilizada sozinha. Na maioria dos casos, ela é adicionada a um sistema de análise térmica já existente, permitindo o estudo detalhado das espécies gasosas que evoluem da amostra, em consequência da variação de temperatura (DOLLIMORE; PHANG, 2006).

Duas abordagens são geralmente utilizadas para EGA, análise combinada e análise simultânea. Na análise simultânea, dois métodos são empregados para examinar os materiais ao mesmo tempo, por exemplo, TG-FTIR e TG-MS, onde os produtos de decomposição que evoluem da pirólise ou combustão podem ser

monitorados simultaneamente. A análise combinada implica em mais de uma amostra para cada instrumento (XIE; PAN, 2001).

A capacidade de medir a perda de massa simultânea e contínua e monitorar os produtos gasosos responsáveis por essas perdas permitem que as técnicas TG-FTIR e TG-MS sejam amplamente empregadas em vários campos da ciência, como na ciência de materiais, na degradação de polímeros e na área farmacêutica. Considerando algumas vantagens, como análise de moléculas diatômicas que não possuem momento de dipolo e de misturas de compostos com o comprimento de onda de vibração semelhantes, maior sensibilidade, tempo de resposta mais rápido que o sistema FTIR e menor limite de detecção, fazem a análise por TG-MS mais eficiente, quando comparada à análise por TG-FTIR. Além disso, com a possibilidade de analisar resultados provenientes das duas análises, pode-se considerar tais técnicas como sendo complementares (XIE; PAN, 2001).

A termomicroscopia (TM) é uma técnica na qual as propriedades ópticas de uma amostra são observadas e medidas por meio de um microscópio (WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998; IONASHIRO, 2004; LEVER et al., 2014).

A primeira investigação utilizando um microscópio *hot stage* foi realizada e reportada por Otto Lehmann, na qual primeiramente foi utilizado um dispositivo simples, aquecido em um banho de óleo, e depois o "microscópio de cristalização" por ele desenvolvido. Em 1931, Kofler desenvolveu uma série de protótipos mais simples, uma vez que a termomicroscopia ainda não era tão popular. A TM permite obter informações sobre mudanças morfológicas e estruturais em função da temperatura. Tais mudanças são baseadas em processos químicos ou físicos (WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença de calor entre uma amostra e um material inerte de referência, é medida como função da temperatura a que ambos estão submetidas (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1985; IONASHIRO, 2004). Em um experimento de DSC, é medida a variação de entalpia entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963 para definir um sistema desenvolvido pela Perkin-Elmer. Dois arranjos são

frequentemente utilizados: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor (WENDLANDT, 1985).

No DSC com compensação de potência a amostra e o material de referência são mantidos na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. O parâmetro medido é a diferença na potência de entrada dos aquecedores. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico (WENDLANDT, 1985; IONASHIRO, 2004).

O DSC com fluxo de calor é um arranjo mais simples, no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (WENDLANDT, 1985).

1.1.2.1 Calorimetria exploratória diferencial aplicada ao estudo de polimorfismo

Uma substância é polimórfica se ela puder existir em diferentes estruturas cristalinas, ou seja, se a mesma composição química ocorrer em várias formas com propriedades físicas diferentes. A importância de polimorfismo reside no fato de que as propriedades físicas (ponto de fusão, cor, solubilidade, índice de refração, dureza, condutividade, etc.) de um composto variam entre as formas polimórficas. (PERRENOT; WIDMANN, 1994).

Diferentes polimorfos tem diferentes propriedades físicas. Tais propriedades incluem volume molecular, volume molar, densidade, índice de refração em uma dada direção (como resultado das interações da luz com as vibrações dos elétrons naquela direção), condutividade térmica (como resultado da radiação infravermelha com a vibração e rotação), condutividade elétrica (como resultado do movimento dos elétrons em um campo elétrico) e higroscopicidade (como resultado do acesso de moléculas de água no cristal e sua interação com a substância). Diferenças no ponto de fusão dos polimorfos é consequência das diferenças nas interações cooperativas das moléculas no estado sólido quando comparadas com o estado líquido (GRANT, 1999).

Existem dois tipos de polimorfismo: enantiotrópico e monotrópico. Num sistema enantiotrópico, a transição reversível entre polimorfos é possível à temperatura de transição abaixo do ponto de fusão. Num sistema monotrópico, não

se observa nenhuma transição reversível entre os polimorfos abaixo do ponto de fusão (PERRENOT; WIDMANN, 1994; GRANT, 1999).

Entre os vários métodos para preparo de diferentes polimorfos estão a sublimação, cristalização de um material fundido, cristalização de fluidos supercríticos e cristalização de líquidos em solução (GRANT, 1999). De acordo com a Lei de Ostwald, durante o resfriamento, não é a forma mais estável e com menor energia livre que é formada, mas sim a forma mais próxima em energia livre do estado original, e então, essa forma se rearranja em etapas até a forma mais estável (PERRENOT; WIDMANN, 1994; GRANT, 1999).

A calorimetria exploratória diferencial é um dos métodos mais úteis com os quais o polimorfismo pode ser estudado, juntamente com a solubilidade; difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho (PERRENOT; WIDMANN, 1994).

A Figura 5 ilustra curvas DSC para algumas transições típicas. Na Figura 5a, para um sistema monotrópico, após a fusão e posterior resfriamento, é obtida uma fase amorfa. No segundo aquecimento, uma transição vítrea ocorre, seguida da cristalização de uma fase metaestável. Essa fase metaestável se transforma por meio de uma transição sólido-sólido em uma fase mais estável que em seguida funde. A Figura 5b, para um sistema enantiotrópico, mostra uma transição sólido-sólido correspondente a transformação de fase da ortorrômbica para cúbica. Durante o resfriamento, devido ao tempo necessário para nucleação, a transição inicia abaixo da temperatura de equilíbrio (PERRENOT; WIDMANN, 1994).

Figura 5 - Exemplo de curvas DSC para (a) um sistema monotrópico (sulfapiridina, condições: 15 mg de amostra, razão de aquecimento 5 °C min⁻¹) e (a) um sistema enantiotrópico (perclorato de potássio, condições: 15 mg de amostra, razão de aquecimento 2 °C min⁻¹) (Adaptado de PERRENOT; WIDMANN, 1994).

Dessa forma, as técnicas termoanalíticas têm sido bastante utilizadas nas mais diversas áreas, desde ciência dos materiais (HUNYADI; RAMOS; SZILÁGYI, 2015; KOVÁCS et al., 2016), polímeros (BANNACH et al., 2011; RISTIĆ et al., 2015), fármacos (AMORIM et al., 2015; PINTO; FERREIRA; CAVALHEIRO, 2017; CICILIATI; DE JESUS; CAVALHEIRO, 2018; FERREIRA et al., 2019; HOLANDA et al., 2019), materiais de origem biológica (GUINESI; CAVALHEIRO, 2006; DE ARAÚJO et al., 2017) e biomassa e derivados (YANG et al., 2007; CHEN; KUO, 2010; DE LARA et al., 2017).

Na área de segurança alimentar, a análise térmica de aditivos alimentares em estado sólido também vem sendo estudada, incluindo os conservantes ácido cítrico, benzóico e sórbico (DOLLIMORE; O'CONNELL, 1998), propionato de cálcio (O'CONNELL; DOLLIMORE, 2000), ácidos graxos de cadeia longa (SHEN; ALEXANDER, 1999), os corantes tartrazina, ciosina, azorrubina e amarantho (VLASE et al., 2007), o realçador de sabor ácido glutâmico (NUNES; CAVALHEIRO, 2007), os adoçantes acesulfame-K, aspartame, ciclamato de sódio, sacarina e seu sal de

sódio (DE CARVALHO et al., 2009), os citratos de cálcio (MANSOUR, 1994) e magnésio (MANSUOR, 1994) e o antioxidante propil galato (GÁLICO et al., 2015).

Deve-se destacar que a literatura ainda é escassa quanto a estudos sobre o comportamento térmico dessas substâncias em estado sólido. Isso ressalta a importância do estudo de estabilidade térmica, da caracterização de intermediários de degradação, bem como das possíveis mudanças induzidas pelo efeito térmico, uma vez que são substâncias adicionadas aos alimentos e que podem estar presentes após processamento.

DUBLER; HANGGI; BENSCH, 1987, investigaram a decomposição térmica dos complexos de cobalto, níquel e cobre com hipoxantina, utilizando termogravimetria. Todos os complexos se decompuseram em dois eventos. Os complexos de cobalto e níquel foram menos estáveis e iniciaram a desidratação em torno de 160 °C, enquanto o complexo monohidratado de cobre em torno de 270 °C. Após a desidratação, ocorreu a decomposição do ligante (hipoxantina) e os resíduos finais corresponderam aos óxidos metálicos.

Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevessem o comportamento térmico do ácido inosínico e seus sais derivados em estado sólido.

Dollimore e O'Connell 1998, estudaram a decomposição térmica de alguns conservantes, incluindo ácido sórbico, concluindo que a decomposição desse ácido forma um composto instável em temperaturas maiores que 100 °C. Entretanto nenhuma caracterização e/ou informação adicional sobre tal composto foi apresentada.

Reda 2011, estudou o comportamento térmico de alguns antioxidantes, em estado sólido, com o objetivo de avaliar sua resistência com relação à termo oxidação em óleos vegetais, incluindo o galato de propila, butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno e *terc*-butilhidroquinona. Nesse trabalho, foi possível ter uma perspectiva e sugerir quais seriam os mais adequados para aumentar a resistência de óleos vegetais com relação a processos de degradação térmica em frituras. Apenas curvas termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial são apresentadas, seguida de uma comparação com as temperaturas de decomposição do óleo de canola.

MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004, investigaram o polimorfismo do BHA e designaram duas formas polimorfas, Forma I e Forma II, para o 3-BHA, tendo suas estruturas elucidadas por difração de raios X.

A Forma I do 3-BHA forma cristais triclinicos em forma de bastonetes e as moléculas se auto-agregam por meio de ligações de hidrogênio (OH...éter). Essa interação cabeça-cauda resulta em uma hélice que se entrelaça com uma segunda hélice para formar cristais triclinicos semelhantes a bastonetes, formando uma estrutura helicoidal dupla similar à do DNA. Os grupos *terc*-butil se orientam para fora, ou seja, a superfície exterior da hélice é hidrofóbica. O ponto de fusão foi 61 °C e a densidade calculada foi de 1,158 g cm⁻³ (MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004).

A Forma II existe como cristais trigonais do tipo bloco. Também consiste de estruturas supramoleculares que são o resultado de ligações de hidrogênio (OH...éter) cabeça-cauda. No entanto, a Forma II é uma forma que resulta da automontagem de 6 moléculas e, ao contrário da Forma I, todos os grupos *terc*-butil se voltam para dentro. O ponto de fusão foi de 64,8 °C e a densidade calculada foi de 1,136 g cm⁻³ (MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004).

RAJA et al., 2015, estudaram as propriedades cristalográficas do BHT, tendo sido possível identificar a estrutura do cristal. Técnicas complementares como TG/DTA e UV-Vis foram utilizadas para caracterizar o cristal obtido a partir do material comercial e purificado pelo processo de recristalização utilizando etanol como solvente.

GÁLICO et al., 2015, estudaram o comportamento térmico do galato de propila, sendo esse aditivo estável até em torno de 200 °C, decompondo-se posteriormente em dois eventos. A partir do TG-FTIR foi possível também identificar o *n*-propanol e dióxido de carbono como produtos voláteis liberados durante a decomposição térmica desse antioxidante. Anterior à decomposição, foi possível identificar um polimorfo a partir do resfriamento do material fundido.

GÁLICO; NOVA; BANNACH, 2017, estudaram o polimorfismo no galato de propila a partir da recristalização do material comercial com acetona, denominados “Forma a” e “Forma b”, em que a Forma a funde em 150,0 °C e a Forma b 148,8 °C.

No que diz respeito à análise térmica de antioxidantes, alguns trabalhos anteriores também relatam o comportamento térmico do galato de propila em

misturas com lipídios (ISHINAGA et al., 1987) e do efeito da presença do butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno e *terc*-butilhidroquinona na estabilidade oxidativa de óleos comestíveis (AARDT et al., 2004).

Alguns trabalhos envolvendo análise térmica de aditivos alimentares já foram desenvolvidos também por nosso grupo de pesquisa.

Nunes e Cavaleiro, 2007, estudaram a degradação térmica do ácido glutâmico, além de seus sais de sódio, lítio e amônio. Como principal conclusão tem-se que o ácido piroglutâmico é formado durante a primeira etapa de degradação térmica, tanto a partir do ácido glutâmico, quanto dos seus sais, e não dicetopiperazina como proposto anteriormente por Vlase et al. 2005.

De Carvalho et al. 2009 estudaram o comportamento térmico de alguns edulcorantes, incluindo acesulfame-K, aspartame, ciclamato de sódio, sacarina e seu sal de sódio, sendo que, para o aspartame e sacarina a decomposição ocorreu completamente, e para o acesulfame-K, ciclamato de sódio e sacarina sódica, K_2SO_4 , Na_2SO_4 e Na_2SO_4 , foram encontrados como resíduos, respectivamente. Para o acesulfame-K, a decomposição ocorreu entre 258 e 450 °C, sendo a primeira perda de massa observada entre 258 e 340 °C e a segunda entre 340 e 450 °C, seguida da queima do material carbonizado entre 450 e 658 °C. No caso do aspartame, foram identificados dois processos de desidratação, referente à mistura das Formas I e II, e um terceiro evento referente à uma reação intramolecular com desprendimento de metanol, seguido da decomposição da dicetopiperazina formada e da queima do material carbonizado. A decomposição térmica do ciclamato de sódio ocorreu em uma única etapa, com perda de massa de 58,5%, seguida da queima do material carbonizado. Para a sacarina sódica, após a desidratação e fusão, a decomposição ocorreu em duas etapas, seguida da formação de Na_2SO_4 como resíduo. A decomposição da sacarina ocorreu após a fusão seguida, da volatilização.

Medina et al. 2014 estudaram o polimorfismo na sacarina sódica que, em estado sólido, pode existir em três formas: não hidratada, 2/3 hidratada (triclínico) e 15/8 hidratada (monoclínico). A 82 °C a sacarina 15/8 hidratada foi convertida a forma 2/3 hidratada, que se mostrou termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente.

DE SALES et al., 2008, estudaram o comportamento térmico dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico. A decomposição dos palmitatos ocorreu por processos complexos, resultando nos respectivos carbonatos (acima de 170 °C). Os resultados das curvas DSC revelaram a presença de diversas fases polimórficas precedendo a decomposição.

O conhecimento desse comportamento pode contribuir para elucidar processos físicos, produtos de degradação voláteis e resíduos que podem ser gerados destes aditivos quando utilizados em alimentos submetidos a processamentos que envolvem aquecimento e resfriamento.

Neste contexto, o presente trabalho visa a caracterização térmica de algumas classes de aditivos alimentares, bem como seus sais derivados utilizando técnicas termoanalíticas como termogravimetria, termogravimetria derivada, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, termomicroscopia e análise de gases evolvidos, representando uma contribuição a essa linha de pesquisa no grupo e ao enriquecimento nas informações sobre o comportamento térmico de aditivos alimentares na literatura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento térmico de alguns aditivos alimentares utilizando técnicas termoanalíticas como termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, termomicroscopia e estudo de gases evoluídos, bem como caracterização de intermediários de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e difração de raios X, buscando propor mecanismos que representem tal comportamento.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o ácido inosínico, e os sais de metais alcalinos (Li e K) e alcalinoterrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) com inosina 5'-monofosfato;
- Caracterizar os aditivos por meio de técnicas termoanalíticas, análise elementar e espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- Caracterizar os produtos de degradação térmica desses aditivos alimentares na fase gasosa por meio da análise de gases evoluídos;
- Caracterizar os intermediários de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas, espectroscopia vibracional na região do infravermelho ou difração de raios X;
- Caracterizar os resíduos da termogravimetria por difração de raios X;
- Estudar o polimorfismo por meio da calorimetria exploratória diferencial nas classes em que foi observado esse fenômeno;
- Caracterizar as fases formadas pelas transições e/ou cristalizações dos antioxidantes por difração de raios X;
- Estabelecer mecanismos que descrevam o comportamento térmico dos aditivos no presente estudo.

Capítulo 2

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do presente trabalho estão listados na Tabela 2, com sua respectiva marca e pureza. Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificação prévia. A estocagem de todos eles se deu conforme instruções do fabricante.

Tabela 2 - Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho

Reagente	Marca	Pureza
Inosina 5'-monofosfato de sódio (IMP-2Na)	Ajinomoto	Grau alimentício – 97%
Ácido sórbico (H-Sor)	Sigma Aldrich	99%
Sorbato de potássio (K-Sor)	Sigma Aldrich	PA, 99%
Sorbato de cálcio (Ca-Sor)	Sigma Aldrich	Não informada
Cloreto sórbico (Cl-Sor)	Sigma Aldrich	>80%
Ácido clorídrico (HCl)	Panreac	PA, 37%
Acetona	Synth	PA, ACS 99,5%
Etanol	Synth	PA, ACS 99,5%
Carbonato de lítio (Li ₂ CO ₃)	Vetec	99%
Hidróxido de potássio (KOH)	Panreac	PA, ACS, 85%
Cloreto de magnésio (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	Macron	AR, ACS
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	Baker	ACS
Nitrato de estrôncio (Sr(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O)	Merck	99%
Cloreto de bário (BaCl ₂ ·2H ₂ O)	Reagen	ACS
Brometo de potássio (KBr)	Acros Organic	IR grade, 99%
Galato de propila (GP)	Sigma Aldrich	98%
Galato de dodecila (GD)	Sigma Aldrich	≥99.0%
Galato de octila (GO)	Sigma Aldrich	≥99.0%
Terc-butil hidroquinona (TBHQ)	Sigma Aldrich	97%
Butil hidroxianisol (BHA)	Sigma Aldrich	98,5%*
Butil hidroxitolueno (BHT)	Sigma Aldrich	≥95%

*sendo ≥90% do isômero 3-BHA.

2.2 Síntese do ácido inosínico e dos sais de inosina 5'-monofosfato com metais alcalinos e alcalinoterrosos

Aproximadamente 1,0 g de IMP-2Na foi dissolvido em 30,0 mL de água e mantidos sob agitação até completa dissolução. A acidez da solução foi ajustada para pH=1 com a adição de HCl 2,0 mol L⁻¹. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 60 mL de acetona gelada, aos poucos, até a precipitação do ácido inosínico (IMP). A solução foi resfriada, deixada em repouso por 5 dias e os cristais formados foram filtrados e lavados com água e acetona gelada.

Os sais de lítio (IMP-2Li) e potássio (IMP-2K) de inosina 5'-monofosfato foram obtidos por meio da reação ácido-base do IMP com o carbonato de lítio e hidróxido de potássio. Uma quantidade equivalente a 2:1 (*mol/mol*) da base de metal alcalino e IMP, fixando o nucleotídeo em 25,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, foram agitados por 20 minutos à 25 °C. Foi então adicionada acetona até o surgimento do precipitado. As soluções permaneceram em repouso por um dia em refrigerador a 4 °C e, depois disso, foram filtradas e lavadas com água e etanol.

As sínteses dos sais IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba foram realizadas utilizando uma metodologia adaptada a partir daquela descrita por Ogawa e Sakaguchi 1971. Assim, uma quantidade equivalente a 2:1 (*mol/mol*) dos cloretos metálicos (exceto o estrôncio, em que foi usado como nitrato) e IMP-2Na, fixando o nucleotídeo em 25,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, foram agitados por 20 minutos à 25 °C. A mistura foi mantida sob agitação (1000 rpm) durante 20 minutos à 25 °C. O material precipitado foi filtrado, lavado com água e etanol. No caso do sal de magnésio, foi necessária a adição de 60,0 mL de etanol gelado para a formação do precipitado.

Todos os compostos foram secos em estufa a 40 °C por 24 horas e mantidos em dessecador.

2.3 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foram determinados utilizando um equipamento do tipo CHNS-O modelo EA 1180 (Fison's).

2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity1, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e tempo de acumulação de 32 *scans*, com as amostras em forma de pastilha de KBr. Aproximadamente 0,020 g de amostra foram misturadas com 0,20 g de KBr previamente seco em estufa. Essa mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. As misturas foram prensadas utilizando uma prensa hidráulica para formação das pastilhas.

2.5 Análise térmica

As técnicas termoanalíticas foram utilizadas visando o entendimento do comportamento térmico dos aditivos alimentares, bem como para estabelecer um mecanismo que descreva esse comportamento, desde temperatura ambiente até sua decomposição.

2.5.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais foram obtidas em um módulo termogravimétrico SDT-Q600 (*TA Instruments*), usando uma massa de amostra de aproximadamente $7,0 \pm 0,1$ mg em cadinho aberto de α -alumina (e em cadinho de platina no caso do Cl-Sor). No caso do ácido inosínico e do sorbato de potássio, foram utilizados $5,0 \pm 0,1$ e $3,5 \pm 0,1$ mg da amostra respectivamente. A razão de aquecimento³ utilizada foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar ou nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de temperatura entre 25 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$, ou 1200 $^{\circ}\text{C}$, variando de acordo com a estabilidade do resíduo. As curvas DTG foram utilizadas para melhor discriminar os processos de degradação consecutivos.

As curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais do BHA, BHT e TBHQ foram obtidas em um módulo termogravimétrico SDT2960 (*TA Instruments*) em

³ Testes preliminares mostraram que o K-Sor tem uma etapa de perda de massa brusca com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio. Dessa forma, foi utilizada uma razão de aquecimento menor (2,5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) na faixa de 260 - 550 $^{\circ}\text{C}$.

cadinho de platina aberto, nas mesmas condições descritas anteriormente. O tratamento dos dados foi feito utilizando o *software* TA Universal Analysis.

Para o ensaio no modo isotérmico, as curvas foram obtidas em um módulo termogravimétrico SDT-Q600 (*TA Instruments*), usando uma massa de amostra de aproximadamente $1,5 \pm 0,1$ mg em cadinho aberto de α -alumina. A razão de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de 50 mL min^{-1} até temperatura em que a curva TG apresentou perda de massa de pelo menos 5%. Em seguida, a temperatura foi mantida até evaporação ou sublimação completa do material. A taxa de vaporização foi calculada com base na variação de massa em função da variação do tempo.

2.5.2 Análise de gases evolvidos (EGA)

A análise de gases evolvidos foi realizada por meio da termogravimetria acoplada ao infravermelho (TG-FTIR) e termogravimetria acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS).

Para a análise por TG-FTIR, foi realizado o acoplamento do módulo TG/DTA com o espectrofotômetro Nicolet iS10 (*Thermo Scientific*), no qual a célula de gás teve sua temperatura ajustada para $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um detector DTGS KBr. O acoplamento foi feito utilizando uma linha de transferência de aço inoxidável de 1200 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro, aquecida até $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ e purgada com nitrogênio. Os espectros de FTIR foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} . A curva TG foi obtida a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com cerca de $12,0 \pm 0,1$ mg de amostra em cadinho aberto de α -alumina, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 60 mL min^{-1} , excepcionalmente para análise de gases evolvidos. O tratamento dos dados foi feito utilizando o *software* Ominic.

Para a análise por TG-MS, foi realizado o acoplamento do módulo TG/DSC Mettler-Toledo (Mettler-Toledo GmbH, Suíça) com o espectrômetro de massas quadruplo Star (Pfeiffer) (máximo 300 m/z). As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio fluindo a 70 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 10,0 mg e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O tratamento dos dados foi feito utilizando o *software* Mettler Toledo Star[®].

2.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo DSC-Q10 (*TA Instruments*) e massa de amostra de c.a. $6,0 \pm 0,1$ mg (para os inosinatos) e $4,0 \pm 0,1$ mg (para os demais aditivos) em cadinho aberto ou fechado de alumínio com furo central de 0,7 mm (exceto quando especificado), em razões de aquecimento de 5, 10 ou 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, fluindo a 50 mL min⁻¹, da temperatura ambiente até temperaturas precedentes à decomposição.

As curvas DSC sob pressão foram obtidas em um módulo DSC-Q2000 (*TA Instruments*), nas mesmas condições apresentadas na análise utilizando o módulo DSC-Q10 (*TA Instruments*).

O tratamento dos dados foi feito utilizando o *software* *TA Universal Analysis*. O módulo DSC foi calibrado para entalpia e temperatura com o padrão de índio metálico (99.99+%) de acordo com as instruções do fabricante e o valor de ΔH fornecido pelo *software* foi calculado baseado na integração do pico.

2.5.4 Termomicroscopia (TM)

A termomicroscopia foi realizada para os conservantes (H-Sor e K-Sor) e antioxidantes (BHA, BHT, TBHQ, GP, GO e GD) utilizando um *hot stage* Mettler HS82 acoplado com um microscópio Olympus BX51 com uma câmera digital modelo SC30, com magnificação de 100x. A aquisição de dados foi feita usando o *software* *Stream Essentials*®.

As amostras foram aquecidas a 10 °C min⁻¹ até temperatura próxima do evento térmico e, então, a 5 °C min⁻¹ até o final do evento (130 – 190, 30 – 66, 120 – 155, 70 – 110, 80 – 100 °C para o K-Sor, BHA, GP, GO e GL respectivamente). No caso do H-Sor e TBHQ, foi utilizada uma razão de aquecimento de 20 e 10 °C min⁻¹ até o fim da análise, no intervalo de 50 – 140 e 104 – 123 °C, respectivamente.

2.6 Difração de raios X

Os aditivos de partida, os polimorfos gerados após tratamento térmico, os resíduos gerados durante a termogravimetria, bem como os intermediários de

degradação, foram analisados por difração de raios X, pelo método de pó, para identificação dos produtos formados. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro marca Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação Cu K α (40 kV e 30 mA) pela técnica de varredura normal de Tubo Selado de Cu. A comparação foi feita com a base de dados MDI Jade 5.0.

Quando o resíduo formado após a análise termogravimétrica foi suficiente, em termos de massa, a análise foi feita diretamente com o resíduo retirado do equipamento. Quando não resultou em massa residual suficiente, foi feita um experimento em mufla, nas mesmas condições de aquecimento do TG e, após resfriamento do sistema, o material foi recolhido e submetido à análise por difração de raios X. Os polimorfos formados após tratamento térmico foram recolhidos e imediatamente submetidos à análise por difração de raios X.

2.6.1 Sais de inosina 5'-monofosfato

A varredura foi realizada na região de 2θ entre 3 a 120° (no caso do IMP, IMP-2Li e IMP-2K, de 20 a 120°), com passo 0,0200 s⁻¹ e velocidade de 1° min⁻¹ (no caso do IMP, IMP-2Li e IMP-2K, de 2° min⁻¹).

2.6.2 Ácido sórbico e derivados

Para estudar a transição sólido-sólido do K-Sor, as análises em alta temperatura foram realizadas no mesmo equipamento e com programação semelhante à utilizada na análise por DSC. A varredura foi realizada na região de 2θ entre 3 a 120°, com passo 0,0200 s⁻¹ e velocidade de 0,5° min⁻¹.

2.6.3 Antioxidantes

Para estudo do polimorfismo dos antioxidantes (BHA, BHT, TBHQ, GP, GO, GL), a varredura foi realizada na região de 2θ entre de 3° a 80°, passo 0,0200 s⁻¹ e velocidade de 1° min⁻¹.

2.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas

Para a caracterização do intermediário formado na decomposição térmica do ácido sórbico, o composto de partida foi aquecido na termobalança, nas mesmas condições descritas na termogravimetria, até 125 °C e em seguida dissolvido em acetonitrila e, posteriormente, submetido à Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada à Espectrometria de Massas.

As análises foram feitas em cromatógrafo modelo Prominence (série 20A) da Shimadzu, acoplado ao espectrômetro de massas híbrido quadrupolo/tempo de voo, modelo Microtof-QII (Bruker Daltonics), utilizando uma coluna ZORBAX C8 (250 x 4,6 mm) 5 µm da *Agilent*. O volume de injeção foi de 50 µL e a temperatura da coluna foi de 40 °C.

A fase móvel foi constituída de 0,1% (v/v) de ácido fórmico em água (solvente A) e 0,1% (v/v) de ácido fórmico em acetonitrila (solvente B), com fluxo isocrático (30% A e 70% B) de 1 mL min⁻¹, com *split* pós-coluna de ¼, sendo a vazão introduzida no sistema de MS 0,25 mL min⁻¹ e tempo total de corrida de 10 minutos.

As condições do espectrômetro de massas foram: ionização por *electrospray* modo positivo, com pressão do gás nebulizador (nitrogênio) de 4 bar, vazão do gás secante (nitrogênio) de 8 L min⁻¹ e temperatura da fonte de íons de 200 °C. O modo de aquisição de dados foi *full-MS* (SCAN) na faixa de 50-3000 Daltons, MRM (para o íon de *m/z* 95) e MRM (para o íon de *m/z* 113) e energia de colisão de 6 eV em ambos os casos. A taxa de aquisição de espectros foi de 2 Hz.

Uma vez que os compostos presentes na amostra estavam protonados, os íons detectados pelo espectrômetro de massas referem-se à massa molar do composto mais 1 unidade de massa (M+1).

2.8 Estudo de evaporação e sublimação

Para confirmação da sublimação do H-Sor, a amostra foi aquecida em tubo de ensaio, com banho de glicerina, até 125 °C e mantida nesta temperatura. O material sublimado e posteriormente depositado no tubo de ensaio foi coletado e analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, seguindo o Esquema 2, e nas condições descritas na seção 2.4.

No caso do BHA, BHT e TBHQ, para a confirmação da evaporação dos antioxidantes, as amostras foram aquecidas separadamente em tubos de ensaio, com banho de glicerina, até evaporação. O material depositado nas paredes do tubo de ensaio foi coletado e analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, seguindo o Esquema 2, e nas condições descritas na seção 2.4.

Esquema 2 – Esquema para análise do material evaporado/sublimado.

Capítulo 3

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Realçadores de sabor - Inosina 5'-monofosfato de sódio e derivados)⁴

3.1 Análise Elementar

Os resultados obtidos na análise elementar para os sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos com inosina 5'-monofosfato estão apresentados na Tabela 3.

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram calculadas com base nas fórmulas gerais $C_{10}H_{13}O_8N_4P \cdot xH_2O$, para o ácido inosínico e $MC_{10}H_{11}O_8N_4P \cdot xH_2O$ para os sais de Mg, Ca, Sr ou Ba ou $M_2C_{10}H_{11}O_8N_4P \cdot xH_2O$ para os sais de Li, Na, K, onde M é o metal. A quantidade de águas de hidratação foi calculada de acordo com o resultado obtido pela termogravimetria, a ser discutido mais adiante neste texto.

Tabela 3 – Teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos por meio da análise elementar e calculados para IMP e seus sais derivados, conforme fórmula apresentada

Composto	Elemento / %, Calc (exp)					
	Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio	
IMP-4H ₂ O	28,57	(26,65)	5,05	(4,41)	13,33	(12,50)
IMP-2Li-7H ₂ O	24,70	(24,87)	5,19	(4,51)	11,52	(12,06)
IMP-2Na-7,5H ₂ O	22,77	(23,12)	4,98	(4,21)	10,63	(10,71)
IMP-2K-6H ₂ O	22,55	(23,49)	4,36	(3,60)	10,52	(11,59)
IMP-Mg-5,5H ₂ O	25,57	(26,30)	4,73	(3,95)	11,93	(12,53)
IMP-Ca-6,5H ₂ O	23,86	(23,95)	4,81	(4,55)	11,13	(10,97)
IMP-Sr-6,5H ₂ O	21,80	(21,74)	4,40	(4,22)	10,19	(10,02)
IMP-Ba-6,5H ₂ O	19,99	(20,26)	4,03	(4,31)	9,33	(9,30)

Esses resultados revelam que houve concordância entre os valores calculados e experimentais, comprovando a eficiência da síntese utilizada para

⁴ Os dados apresentados nesse capítulo são referentes ao artigo já publicado “Thermal behavior of inosine 5'-monophosphate in acidic form and as alkali and alkaline earth salts”, Food Chemistry, vol. 258, pp. 199-205, 2018, disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814618304953>.

preparo dos sais e corroborando os resultados da termogravimetria em relação às águas de hidratação.

A ligeira discrepância no caso do IMP-4H₂O pode estar relacionado com o fato de que o sal foi usado sem tratamento, conforme recebido.

3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do IMP, IMP-2Na e IMP-Ca estão apresentados na Figura 6. Os sais de sódio e cálcio da inosina 5'-monofosfato foram escolhidos como representativos da série dos alcalinos e alcalinoterrosos, respectivamente, uma vez que os espectros dos sais de uma mesma série se mostraram muito semelhantes. Os demais espectros podem ser consultados no Apêndice A.

Os espectros na região do infravermelho do IMP e seus sais apresentaram perfis similares, exceto por uma banda na região de 1379 cm⁻¹, a qual não se apresenta no espectro dos sais. Dessa forma, é possível supor que este sinal é referente à ligação P=O do fosfato com substituinte O-H. Ogawa e Sakaguchi 1971, observaram o mesmo sinal no espectro do IMP na forma ácida, bem como na forma monobásica, mas não em seus sais.

O espectro na região do infravermelho da forma ácida apresentou um sinal dividido em dois picos (*scissors*) em 1098 e 1037 cm⁻¹, enquanto no espectro dos sais, uma única banda é observada, centrada em c.a. 1090 cm⁻¹. Somado à estes resultados, o pico em 1750 cm⁻¹ é observado no IMP, referente à ligação O=P-OH. É possível observar também, na região de 2800 a 3800 cm⁻¹, bandas características da ligação O-H e N-H, tanto no IMP quanto nos sais. Para os três casos, a banda de absorção forte em 1689, 1680 e 1670 cm⁻¹, para o IMP, IMP-2Na e IMP-Ca respectivamente, aparece e é referente à ligação C=O.

Figura 6 - Espectros na região do infravermelho para o IMP, IMP-2Na e IMP-Ca.

3.3 Análise Térmica

A estabilidade térmica e o perfil de decomposição do IMP na forma ácida e de todos os sais foram investigados por termogravimetria, termogravimetria derivada e análise térmica diferencial (TG/DTG/DTA). Para o IMP-2Na e o IMP-Ca, foi realizada também a análise de gases evolvidos (EGA) por termogravimetria acoplada ao infravermelho (TG-FTIR), como sais representativos de cada série.

Quando o IMP foi submetido à termogravimetria, as curvas TG apresentaram perdas de massa em etapas consecutivas e sobrepostas entre 25 e 735,9 °C (Figura 7a). A primeira perda de massa foi atribuída à desidratação, e as demais perdas, entre 167,4 e 753,9 °C, são referentes à perda da base nitrogenada (hipoxantina) e ribose, respectivamente, de acordo com cálculos estequiométricos. Finalmente, o resíduo foi atribuído à formação de espécies de fosfato que podem estar ligadas à

superfície da alumina do cadinho. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam a reatividade da alumina na presença de ácido fosfórico, resultando na formação de espécies de fosfato ligadas à superfície da alumina (BOTHE; BROWN, 1993; DE ARAUJO et al., 2006).

Para o IMP-2Li, IMP-2Na e IMP-2K, (Figura 7a), a decomposição térmica ocorreu em etapas consecutivas e sobrepostas. Similarmente à decomposição do IMP, a primeira perda de massa foi atribuída à desidratação e as demais são referentes à perda da base nitrogenada e ribose, respectivamente, para todos os sais de metais alcalinos. Finalmente, os respectivos pirofosfatos são formados como resíduos finais, por desidratação dos respectivos fosfatos, confirmada por difração de raios X pelo método de pó.

Os sais de metais alcalinoterrosos IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba apresentaram um comportamento térmico similar entre si (Figura 7a). Para todos esses sais, a decomposição térmica ocorreu em etapas semelhantes: a primeira associada à desidratação, enquanto as demais são referentes à perda da base nitrogenada e ribose, respectivamente. Da mesma forma, pirofosfatos metálicos foram formados ao final da análise.

Para o sal de magnésio, além da maior temperatura de decomposição, o pico exotérmico para a formação do pirofosfato, muito mais intenso e estreito, comparado aos demais sais, foi observado.

Em todos os casos, as curvas DTA Figura 7b, mostraram um primeiro pico endotérmico atribuído à desidratação, em concordância com as curvas TG/DTG, assim como os picos exotérmicos relacionados à decomposição da base nitrogenada, ribose e formação do pirofosfato. Os processos de desidratação foram estudados mais detalhadamente, como é descrito adiante neste texto.

Os sais IMP-2Na e IMP-Ca foram submetidos à termogravimetria também sob atmosfera de nitrogênio (Figura 8), como representativos de cada série. Um comportamento térmico similar foi observado, quando comparado à análise sob atmosfera de ar, no qual a primeira perda de massa foi atribuída à desidratação e a segunda atribuída à perda da base nitrogenada. Em seguida, uma perda de massa contínua foi observada até o final da análise, não sendo possível a caracterização da natureza dos resíduos formados.

Figura 7 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA para IMP, IMP-2Li, IMP-2Na, IMP-2K, IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α -alumina.

Figura 8 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA para IMP-2Na e IMP-Ca como representativos de cada série. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 60 mL min⁻¹) e massa de amostra de 12 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α -alumina.

Os eventos térmicos e dados quantitativos de perdas de massa, resíduos e faixas de temperatura observados nas curvas TG desses sais estão apresentados na Tabela 4. Os valores de perdas de massa calculados e experimentais estão em concordância. Além disso, os resíduos foram coletados, em experimentos preparativos, na termobalança e a formação dos pirofosfatos metálicos foi confirmada por difração de raios X, exceto para os sais de lítio e potássio, uma vez que eles ficaram aderidos ao cadinho e não foi possível sua análise.

Tabela 4 – Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa e faixa de temperatura para decomposição térmica do IMP e seus sais sob atmosfera de ar e nitrogênio^a

Composto	Processo	Perda de massa / %		Faixa de Temperatura / °C
		TG	Calculado	
Ar				
IMP-4H ₂ O	Desidratação	16,3	17,2	amb – 167,4
	Perda da base nitrogenada + ribose	60,2	59,8	167,4 – 753,9
	Resíduo	23,5	-	753,9
IMP-2Li-7H ₂ O	Desidratação	25,5	25,9	amb – 214,4
	Perda da base nitrogenada	26,2	27,8	214,4 – 454,1
	Perda da ribose + água	25,0	25,7	454,1 – 747,2
	Resíduo (Pirofosfato)	23,2	20,7	747,2
IMP-2Na-7,5H ₂ O	Desidratação	25,4	26,6	amb – 207,4
	Perda da base nitrogenada	24,3	25,6	207,4 – 467,8
	Perda da ribose	21,1	22,0	467,8 – 684,8
	Perda de água	4,0	1,7	684,8 – 850,2
	Resíduo (Pirofosfato)	25,1	25,2	850,2
IMP-2K-6H ₂ O	Desidratação	20,6	20,3	amb – 183,8
	Perda da base nitrogenada	24,2	25,4	183,8 – 442,8
	Perda da ribose	22,6	21,8	442,8 – 651,7
	Perda de água	3,6	1,7	651,7 – 746,2
	Resíduo (Pirofosfato)	29,0	31,0	746,2
IMP-Mg-5,5H ₂ O	Desidratação	21,2	21,1	amb – 222,8
	Perda da base nitrogenada	28,4	28,8	222,8 – 700,4
	Perda da ribose + água	28,0	26,6	700,4 – 1018,0
	Resíduo (Pirofosfato)	22,4	23,7	1018,0
IMP-Ca-6,5H ₂ O	Desidratação	23,1	23,3	amb – 204,6
	Perda da base nitrogenada	27,0	26,8	204,6 – 510,9
	Perda da ribose + água	24,9	24,9	510,9 – 840,8
	Resíduo (Pirofosfato)	24,9	25,2	840,8
IMP-Sr-6,5H ₂ O	Desidratação	21,6	21,3	amb – 191,4
	Perda da base nitrogenada	24,1	24,5	191,4 – 434,3
	Perda da ribose + água	25,0	22,7	434,3 – 782,2
	Resíduo (Pirofosfato)	30,5	31,7	782,2
IMP-Ba-6,5H ₂ O	Desidratação	19,2	19,5	amb – 191,4
	Perda da base nitrogenada	21,6	22,5	191,4 – 478,7
	Perda da ribose + água	20,8	20,8	478,7 – 724,5
	Resíduo (Pirofosfato)	38,4	37,3	724,5
N ₂				
IMP-2Na-7,5H ₂ O	Desidratação	25,2	26,6	amb – 205,5
	Perda da base nitrogenada	25,0	25,6	205,5 – 441,8
	Decomposição do material carbonizado	17,7	-	441,8 – 1000
	Resíduo	32,0	-	1000
IMP-Ca-6,5H ₂ O	Desidratação	22,8	23,3	amb – 207,4
	Perda da base nitrogenada	26,4	26,8	207,4 – 616,7
	Decomposição do material carbonizado	17,7	-	616,7 – 1000
	Resíduo	33,1	-	1000

^a amb=ambiente.

Dessa forma, os sais foram estáveis até aproximadamente 200 °C, quando se iniciou a degradação, implicando que alimentos contendo esses aditivos devem ser aquecidos abaixo dessas temperaturas. O IMP livre foi o menos estável, decompondo-se em torno de 167 °C.

A ordem de estabilidade térmica, após desidratação, para os sais de metais alcalinos, foi:

e para os sais de metais alcalinoterrosos a ordem foi:

A estabilidade térmica foi inversamente proporcional ao raio iônico do metal empregado e os sais de metais alcalinoterrosos foram mais estáveis que os sais de metais alcalinos do mesmo período.

Para a formação dos pirofosfatos, não foi possível estabelecer uma relação de acordo com o raio atômico do metal para os sais de metais alcalinos. No entanto, para os sais de alcalinoterrosos, a ordem de formação e estabilidade dos pirofosfatos foi: IMP-Mg (1018 °C) > IMP-Ca (841 °C) > IMP-Sr (832 °C) > IMP-Ba (724 °C).

A análise de gases evoluídos foi realizada por meio do acoplamento do módulo do TG ao infravermelho (TG-FTIR). A partir de tal análise, foi possível identificar os gases evoluídos durante o aquecimento e, com isso, confirmar as etapas de degradação propostas anteriormente. A análise por TG-FTIR foi realizada com o IMP-2Na e IMP-Ca, como sais representativos de cada classe. Os dois sais apresentaram os mesmos produtos de degradação, como água, ácido isociânico e ácido cianídrico, além de gás carbônico e amônia, provavelmente da decomposição térmica do ácido isociânico (CERVINI et al., 2015), por meio da incorporação de água (Figura 9).

Os espectros na fase gasosa estão apresentados na Figura 9. A identificação das espécies foi feita por comparação com a base de dados Nicolet TGA Vapor Phase e EPA Vapor Phase, contida no software Omnic 8.0 (Thermo Scientific).

Como mostra a sequência de espectros de FTIR, o primeiro gás evolvido foi água, como observado em 11 minutos (131,3 °C para o IMP-2Na e 131,0 °C para o IMP-Ca), tanto para o IMP-2Na, quanto para o IMP-Ca. O segundo evento foi a decomposição da base nitrogenada, em que foi possível identificar o ácido isociânico e o ácido cianídrico como produtos de decomposição em torno de 37 (391,3 °C) e 36 minutos (381,0 °C), para o IMP-2Na e para o IMP-Ca, respectivamente. Em 60 (621,3 °C) e 55 minutos (571,0 °C) foi possível identificar algumas bandas referentes à amônia e ao dióxido de carbono, referentes à decomposição térmica do ácido isociânico (CERVINI et al., 2015), por meio da incorporação de água, para o IMP-2Na e IMP-Ca, respectivamente. Após isso, apenas sinais de água e dióxido de carbono foram observados.

A primeira e a segunda etapas de perdas de massa sob atmosfera de nitrogênio e ar estão concordantes entre si, mas não foi possível identificar nenhum produto de decomposição da ribose por TG-FTIR uma vez que a amostra permaneceu perdendo massa lentamente até o fim da análise.

O desprendimento de ácido cianídrico da base nitrogenada, que pode ser observado nos dois casos, merece atenção, pois pode ser um fator limitante quanto ao uso desse aditivo em processos que envolvem aquecimento acima de 200 °C.

Uma comparação entre a posição dos picos dos espectros na fase gasosa, coletados em diferentes tempos de análise dos gases evolvidos do IMP-2Na e IMP-Ca, com aqueles da base de dados *Nicolet TGA Vapor Phase* e *EPA Vapor Phase* estão apresentados na Tabela 5.

*De acordo com a base de dados Nicolet TGA Vapor Phase e EPA Vapor Phase.

Figura 9 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos produtos gasosos evoluídos durante a decomposição do (a) IMP-2Na e (b) IMP-Ca.

Tabela 5 - Comparação entre os números de onda dos picos do espectro obtido na análise de gases evoluídos e da base de dados *Nicolet TGA Vapor Phase* e *EPA Vapor Phase*

Composto	Número de onda / cm ⁻¹	
	Experimental (Tempo / min)	Base de dados
Água	3945-3428; 1798-1269 (11)	3941-3439; 2069-1264
Ácido hidrociânico	3337, 3279, 714 (37) 3331, 3273, 714 (60)	3338; 3285; 714
IMP-2Na Ácido isociânico	2297, 2242 (37)	2282; 2255
Amônia	964, 934 (37) 964, 928 (60)	966; 936
Dióxido de carbono	2376, 2357, 666 (60)	2363; 2339; 672
Água	3911-3428; 1791-1287(11)	3941-3439; 2069-1264
Ácido hidrociânico	3331; 3270; 714 (55)	3338; 3285; 714
IMP-Ca Ácido isociânico	2279; 2248 (37)	2282; 2255
Amônia	964, 928 (55)	966; 936
Dióxido de carbono	2369; 2346; 666 (55)	2363; 2339; 672

Para entender melhor o processo de desidratação dos sais de inosina 5'-monofosfato, foi escolhido o IMP-2Na como exemplo representativo. A amostra foi aquecida em DSC entre 25 – 207 °C em cadinho aberto e fechado, sob diferentes razões de aquecimento e pressão, como apresentado na Figura 10.

A curva 10a foi obtida usando um cadinho fechado, sob pressão ambiente e aquecido a 10 °C min⁻¹, sendo possível observar um sinal referente à desidratação em 39,2 °C, seguido de outro em 103,8 °C, além de um perfil ruidoso, típico de condensação na tampa do cadinho, em temperaturas maiores que 122,9 °C. Usando um cadinho aberto, três sinais endotérmicos de desidratação foram observados em 40,7; 83,1 e 102,5 °C, mas sem condensação (Figura 10b). Sob pressão, um único sinal endotérmico alargado foi observado em 101,4 °C (Figura 10c). Quatro sinais endotérmicos foram observados para a curva obtida a 5 °C min⁻¹, em 40,3; 55,2; 80,5 e 99,6 °C (Figura 10d), no entanto, apenas três para a curva a 20 °C min⁻¹, em 42,5; 84,6 e 106,6 °C (Figura 10e).

Dessa forma, dependendo das condições de análise, a desidratação pode ocorrer em uma (sob pressão), três (cadinho aberto e pressão atmosférica) ou quatro (cadinho aberto e pressão atmosférica ou baixas razões de aquecimento) etapas.

Um pequeno sinal exotérmico em 175,9; 187,9 e 181,1 °C, respectivamente em cadinho aberto a 10 (Figura 10b); 20 (Figura 10e) e a 10 °C min⁻¹, sob pressão (Figura 10c) foi atribuído ao início da decomposição e pode ser observado apenas sob razões de aquecimento mais elevadas.

Dessa forma, considerando uma razoável resolução no processo de decomposição e menor risco de sobreposição de sinais, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e cadinho aberto sob pressão ambiente foram escolhidas como melhores condições para os próximos estudos.

Figura 10 - Curvas DSC do IMP-2Na (a) 10 °C min⁻¹ em cadinho fechado com furo central de 0,7 mm e pressão ambiente (b) 10 °C min⁻¹, cadinho aberto e pressão ambiente (c) 10 °C min⁻¹, cadinho aberto sob 150 psi (d) 5 °C min⁻¹, cadinho aberto e pressão ambiente (e) 20 °C min⁻¹, cadinho aberto e pressão ambiente, todos em atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹).

As curvas DSC obtidas para os sais são apresentadas na Figura 11. Sob as condições otimizadas, os sais IMP-2Li e IMP-Ba apresentaram desidratação em duas etapas. Para o IMP-2K, IMP-Mg, IMP-Ca e IMP-Sr, a desidratação ocorreu em

uma etapa. Para o IMP, foi observada uma desidratação em processo complexo, representada por vários sinais endotérmicos sucessivos (Figura 11).

Figura 11 - Curvas DSC para IMP, IMP-2Li, IMP-2Na, IMP-2K, IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba. Condições: razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de c.a. 6 mg em um cadinho aberto de alumínio.

3.4 Difração de raios X dos resíduos da análise térmica

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X das amostras analisadas. Para o resíduo do IMP, IMP-2Li e IMP-2K, o material resultante apresentou baixo grau de cristalinidade, o que prejudicou sua comparação com a base de dados. Já para os demais sais, foi possível a comparação com a base de dados (MDI Jade

5.0), confirmando a formação de pirofosfatos metálicos, o que também se acredita ser formado para os sais de lítio e potássio, segundo cálculos estequiométricos.

Uma comparação entre as posições dos picos dos difratogramas obtidos e os difratogramas da base de dados (MDI Jade 5.0) está apresentada na Tabela 6.

Figura 12 - Difratogramas para os resíduos gerados durante a termogravimetria para (a) IMP (b) IMP-2Li (c) IMP-2Na (d) IMP-2K (e) IMP-Mg (f) IMP-Ca (g) IMP-Sr e (h) IMP-Ba e comparação com base de dados (MDI Jade 5.0).

Tabela 6 - Comparação entre o 2θ dos difratogramas obtidos e os difratogramas da base de dados (MDI Jade 5.0).

Composto	$2\theta / ^\circ$	
	Experimental	Base de dados
Na₄P₂O₇	20,1	20,3
	26,4	26,3
	32,8	32,9
	47,4	47,6
	59,1	59,6
Mg₂P₂O₇	29,6	29,8
	42,9	43,2
	58,4	58,8
Ca₂P₂O₇	26,7	26,3
	29,6	29,6
	32,6	32,4
	35,1	34,9
Sr₂P₂O₇	11,8	12,0
	26,0	26,2
	33,0	33,2
	44,3	44,4
Ba₂P₂O₇	22,6	22,6
	32,8	33,0
	50,4	50,4
	52,9	53,2
	62,5	62,7

A partir dos resultados das curvas TG/DTG-DTA, em conjunto com as curvas DSC e os espectros na região do infravermelho dos produtos voláteis da decomposição (do TG-FTIR), foi proposto um mecanismo para a decomposição térmica da inosina 5'-monofosfato de sódio e cálcio, que apresentaram perfil semelhante de decomposição, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Mecanismo proposto para a decomposição térmica do IMP e seus sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos. Esta é uma representação genérica, as temperaturas específicas de cada evento e para cada composto estão reunidas na Tabela 4.

3.5 Considerações Parciais

No caso dos derivados de inosina 5'-monofosfato, apenas a perda de água foi observada até temperaturas em torno de 200 °C, com exceção da IMP que foi o mais instável, decompondo-se em 167 °C. Após a desidratação, a temperatura de degradação, tanto dos sais de metais alcalinos quanto de alcalinoterrosos, foi inversamente proporcional ao raio iônico do metal. Os sais de metais alcalinoterrosos foram mais estáveis que os sais de metais alcalinos do mesmo período. A partir da análise de gases evolvidos, foram identificados água, ácido cianídrico e ácido isociânico (resultando em amônia e dióxido de carbono) como produtos voláteis de degradação, enquanto os pirofosfatos metálicos foram identificados como produtos de decomposição, em todos os casos.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Conservantes – Ácido sórbico e seus derivados)

4.1 Análise Térmica

As curvas TG/DTG/DTA do ácido sórbico (H-Sor), sorbato de potássio (K-Sor) e cálcio (Ca-Sor) e cloreto sórbico (Cl-Sor), sob atmosfera de ar, estão apresentadas na Figura 14.

Estas curvas indicam que o H-Sor apresenta uma perda de massa antes da fusão, em 134,6 °C (Figura 14a). Essa perda de massa foi atribuída à sublimação do material, posteriormente confirmada por espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas. A literatura descreve a fusão do H-Sor em 134 °C (DOLLIMORE; O'CONNELL, 1998), sendo que no presente trabalho foi observado um pico endotérmico agudo em 134,6 °C, seguido de um ombro em 171 °C, que foi atribuído à decomposição do material.

DOLLIMORE; O'CONNELL, 1998, estudaram o comportamento térmico de alguns conservantes, incluindo o H-Sor. Quando aquecido sob atmosfera de ar, o H-Sor deixou um resíduo de 3-4% ao final do experimento, o que foi um indicativo da formação de um intermediário de decomposição antes da evaporação completa. É sugerido também que tal intermediário de decomposição é termicamente mais estável que o ácido sórbico.

No caso do K-Sor, a decomposição ocorre por meio de eventos sobrepostos e consecutivos (Figura 14a). Anteriormente à decomposição da molécula, é possível observar um pico endotérmico na curva DTA (Figura 14b) em 161,8 °C, atribuído a uma transição sólido-sólido, que foi confirmada posteriormente por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termomicroscopia (TM). O primeiro evento de perda de massa que ocorre entre 242,1 °C até 930,7 °C foi atribuído à decomposição da porção orgânica da molécula (TG 55,7% e Calc. 54,0%) e formação de carbonato de potássio. Finalmente, ocorre a decomposição do carbonato, gerando óxido de potássio e dióxido de carbono entre 930,7 e 1144,8 °C, com estabilização da curva. O resíduo ao final da análise é menor que o calculado para formação de K₂O (TG 4,41% e Calc. 31,4%).

LEHMAN; GENTRY; GLUMAC, 1998, estudaram a estabilidade térmica do carbonato de potássio em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão, concluindo

que ocorre uma perda de massa significativa por meio de volatilização, mesmo abaixo do ponto de fusão, variando com a natureza da atmosfera do forno. Isso explica a discordância entre o valor calculado e o valor experimental observadas no presente trabalho.

MENG et al., 2005, estudaram a decomposição térmica do K-Sor por meio da análise de TG-MS, em atmosfera de ar, sendo possível identificar água (m/z 18), dióxido de carbono (m/z 44) e C_6H_5+H (m/z 78) como produtos de degradação. Neste trabalho, foi possível observar o pico endotérmico em aproximadamente 160 °C, no entanto, os autores não apresentam nenhuma discussão a respeito da natureza desse sinal.

De forma similar à decomposição do K-Sor, as curvas TG/DTG/DTA do Ca-Sor (Figuras 14a e b) apresentaram perdas de massa em eventos consecutivos e sobrepostos. Antes da decomposição do Ca-Sor, foi possível observar uma pequena perda de massa atribuída à desidratação, que se estendeu até o início da decomposição em 268,2 °C. A segunda perda de massa foi atribuída à decomposição da fração orgânica (TG 58,9%; Calc. 61,8%) e ocorreu entre 268,2 e 500,6 °C, com formação de carbonato de cálcio. Finalmente, o carbonato de cálcio se decompôs formando óxido de cálcio e liberando dióxido de carbono entre 538,2 e 711,7 °C (TG 17,9%; Calc. 16,8%), com estabilização da curva TG. O resíduo ao final da análise foi próximo ao calculado para formação de CaO (TG 22,2% e Calc. 21,4%)

As curvas TG/DTG/DTA do Cl-Sor apresentaram um único evento térmico associado à sua evaporação/decomposição até 120,0 °C, seguido de uma perda de massa lenta entre 120,0 e 502,4 °C com 0,44% de resíduo ao final da análise.

Figura 14 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl-Sor. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $7,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho aberto de α -alumina.

As curvas TG/DTG do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor, Cl-Sor sob atmosfera de nitrogênio (Figura 15) apresentaram perfis semelhantes às medidas realizadas sob atmosfera de ar seco até o início da decomposição, onde é possível observar o primeiro pico exotérmico para o K-Sor e Ca-Sor.

Em atmosfera de ar seco a amostra se oxida, dando origem a picos exotérmicos, enquanto em atmosfera de nitrogênio, o material pirolisa, dando origem a picos endotérmicos (WENDLANDT, 1985).

Para o H-Sor e para o Cl-Sor, foi observado perfil semelhante em atmosfera de nitrogênio. No entanto, para o K-Sor e Ca-sor, além do perfil de decomposição exotérmico, um aumento na estabilidade térmica foi observado, passando de $242,1$ para $273,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $268,2$ para $296,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando se comparam o K-Sor e Ca-Sor, respectivamente, sob atmosfera inerte em relação ao ar seco (Figura 15a).

Em adição, na curva TG do Ca-Sor, é possível observar que a perda de massa permanece até o fim da análise. O resíduo ao final da análise é maior que o calculado para a formação de CaO (TG 34,4%; Calc. 16,8%), sendo um indício de que a fração orgânica permanece se decompondo até o final, sob atmosfera de nitrogênio.

Resultados obtidos por termogravimetria acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS), mostraram o dióxido de carbono como produto de decomposição do H-Sor em temperaturas superiores a 170 °C. Para o K-Sor e Ca-Sor, também foi identificado dióxido de carbono como produto de decomposição em temperaturas maiores que 500 °C para o K-Sor e 750 °C para o Ca-Sor. Os dados para a análise de gases evoluídos estão apresentados no Apêndice B.

Figura 15 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl-Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg (3,5 ± 0,1 mg para o K-Sor), em cadinho aberto de α -alumina.

As atribuições dos eventos térmicos, e dados quantitativos de perdas de massa, resíduos e faixas de temperatura observados nas curvas TG/DTG/DTA para esses compostos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa, intervalos de temperatura e picos DTA para decomposição térmica do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl-Sor sob atmosfera de ar e nitrogênio^a

Composto	Processo	Perda de massa / %		Faixa de temperatura / °C	Sinal DTA
		TG	Calc		
Ar					
H-Sor	Sublimação	15,8	-	amb - 134,6	-
	Fusão	-	-	134,6	endo
	Evaporação	74,2	-	134,6 – 182,8	endo
	Decomposição do material carbonizado	9,5	-	182,8 – 568,5	-
	Resíduo	0,3	-	568,5	-
K-Sor	Transição	-	-	161,8	endo
	Decomposição da parte orgânica	55,7	54,0	242,1 – 930,7	exo
	Decomposição do K ₂ CO ₃	39,4	14,6	930,7 – 1144,8	exo
	Resíduo (K ₂ O)	4,4	31,4	1144,8	-
Ca-Sor	Desidratação	0,95	-	amb – 268,2	-
	Decomposição da parte orgânica	58,9	61,8	268,2 – 500,6	exo
	Decomposição do CaCO ₃	17,9	16,8	538,2 – 711,7	exo
	Resíduo (CaO)	22,2	21,4	711,7	-
Cl-Sor	Decomposição/Evaporação	95,5	100	amb – 120,0	endo
	Decomposição	4,07	-	120,0 – 502,4	-
	Resíduo	0,44	-	502,4	-
N ₂					
H-Sor	Sublimação	12,4	-	amb - 132,8	-
	Fusão	-	-	132,8	endo
	Evaporação/Decomposição	80,0	-	132,8 – 179,1	endo
	Resíduo	7,14	-	179,1	-
K-Sor	Transição	-	-	161,1	endo
	Decomposição da parte orgânica	45,6	54,0	273,6 – 492,9	exo
	Decomposição do K ₂ CO ₃	53,04	14,6	492,9 – 970,3	endo
	Resíduo (K ₂ O)	1,42	31,4	970,3	-
Ca-Sor	Desidratação	1,41	-	amb – 296,3	-
	Decomposição da parte orgânica	40,9	61,8	296,3 – 604,4	exo
	Decomposição do CaCO ₃	19,1	16,8	604,4 – 745,3	endo
	Decomposição	4,15	-	745,3 – 1000	endo
	Resíduo (CaO)	34,4	21,4	1000	-
Cl-Sor	Decomposição/Evaporação	73,1	100	amb – 129,9	endo
	Decomposição	27,0	-	129,9 – 691,4	-
	Resíduo	-0,12	-	691,4	-

^a amb=ambiente; endo = endotérmico; exo = exotérmico

Para estudo da sublimação do H-Sor, a perda de massa foi medida em isoterma, a uma temperatura constante de 125 °C. Nesta temperatura, a curva TG havia perdido 5% de massa. O tempo de sublimação foi de 14,6 min e a taxa de sublimação 0,1153 mg min⁻¹, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Curva TG (modo isotérmico) para o H-Sor. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ até temperatura antes da fusão (125 °C), atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 1,5 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α -alumina.

Os ciclos DSC de aquecimento-resfriamento-aquecimento para o H-Sor e K-Sor, em temperaturas que precederam a decomposição, estão apresentadas nas Figura 17 e 18.

Para o H-Sor (Figura 17), no primeiro aquecimento, foi observado um pico endotérmico referente à fusão em torno de 136,2 °C (temperatura *onset* 133,7 °C; $\Delta H = +19,56$ kJ mol⁻¹) com um pequeno ombro na curva em 130,2 °C. No resfriamento, foi observado um pico exotérmico atribuído à cristalização em 128,3 °C (temperatura *onset* 128,8 °C; $\Delta H = -21,50$ kJ mol⁻¹). No segundo aquecimento, foi observada a fusão em 136,0 °C (temperatura *onset* 132,0 °C; $\Delta H = +17,88$ kJ mol⁻¹), com um ombro, mais acentuado que no primeiro aquecimento, em 126,8 °C.

Figura 17 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o H-Sor. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $5,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho fechado de alumínio.

Nesse caso, durante o resfriamento, a temperatura de cristalização foi menor que a temperatura de fusão devido ao tempo necessário para nucleação do cristal, (PERRENOT; WIDMANN, 1994), e portanto, o processo se apresenta abaixo da temperatura de equilíbrio. O ombro que aparece antes da fusão foi atribuído à sublimação parcial do material.

Substâncias cristalinas são caracterizadas pelo formato do pico, sendo este, uma linha quase horizontal, onde o ponto de fusão/cristalização corresponde à temperatura *onset* (WANG; HARRISON, 1994; TOLEDO, 2000). Nesse caso, essa observação é um indicio da cristalinidade do material.

Para o K-Sor (Figura 18), no primeiro aquecimento, um pico endotérmico em $161,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi observado e atribuído a uma transição sólido-sólido (temperatura *onset* $156,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +7,87\text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, um pico exotérmico em $141,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi observado e atribuído à transição sólido-sólido (temperatura *onset* $145,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = -7,63\text{ kJ mol}^{-1}$). No segundo aquecimento, o pico em $155,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi novamente observado (temperatura *onset* $150,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +7,54\text{ kJ mol}^{-1}$), sendo, portanto, uma transição sólido-sólido reversível nas condições estudadas.

Além disso, esse fato foi corroborado por dados da termomicroscopia como se descreve adiante, na Seção 4.3.

Figura 18 – Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o K-Sor. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $6,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho fechado de alumínio com furo central de $0,7\text{ mm}$.

As entropias foram calculadas com base nas entalpias dos processos e nas temperaturas de pico (JAIN; YALKOWSKY, 2006). Os eventos térmicos e temperaturas observadas nas curvas DSC estão sumarizadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia e entropia dos eventos observados para o H-Sor e K-Sor.

Composto	Tratamento térmico	Evento	Pico de transição (T)			
			$T_{onset} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{peak} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
H-Sor	1° aquecimento	F	133,7	136,2	+19,56	+47,78
	Resfriamento	C	128,8	128,3	-21,50	-53,55
	2° aquecimento	F	132,0	136,0	+17,88	+43,69
K-Sor	1° aquecimento	S-S	156,0	161,1	+7,87	+18,12
	Resfriamento	S-S	145,2	141,3	-7,63	-18,41
	2° aquecimento	S-S	150,6	155,6	+7,54	+17,59

S-S = transição sólido-sólido; F = fusão; C = cristalização.

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O H-Sor foi submetido ao aquecimento em tubo de ensaio, conforme descrito na seção 2.8, e o material coletado foi submetido à espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Conforme apresentado na Figura 19, os espectros vibracionais na região do infravermelho do H-Sor (material comercial) e após tratamento térmico antes da fusão, tanto o material que sublimou e em seguida depositou no tubo de ensaio, quanto o submetido ao aquecimento na termobalança (até 125 °C), apresentaram o mesmo perfil, sendo um indicativo de que o H-Sor sublima parcialmente antes da fusão, não ocorrendo decomposição até essa temperatura.

Figura 19 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para a amostra original de H-Sor, após sublimação e coletado na termobalança a 125 °C.

4.3 Termomicroscopia

Os resultados da termomicroscopia corroboraram os estudos de TG/DTG/DTA. No caso do H-Sor (Figura 20a), foi possível observar a sua sublimação a partir de 62 °C, caracterizado pela turvação da lâmina superior que protege as lentes do microscópio, seguido da fusão em 135 °C. Devido à heterogeneidade no tamanho dos cristais, o fenômeno é observado antes para os cristais menores e posteriormente para os cristais maiores. No resfriamento, é possível observar a cristalização do material em 125 °C.

Para o K-Sor foi possível observar o início do evento térmico em 160 °C, com movimentos do cristal na lâmina, mas sem mudança no estado físico (Figura 20b), sendo possível confirmar a transformação de fases, que foi posteriormente estudada usando difração de raios X.

-Continua-

-Continuação-

Figura 20 - Fotografias da termomicroscopia durante o aquecimento e resfriamento do (a) H-Sor na faixa de 30 – 140 °C e (b) K-Sor na faixa de 130 – 190 °C. Magnificação 100X.

4.4 Difração de raios X

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios X do H-Sor comercial, após tratamento térmico até 140 °C (após um ciclo de aquecimento e resfriamento), o material sublimado e posteriormente depositado nas paredes do tubo de ensaio, além da comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).

É possível confirmar que a fase formada após o tratamento térmico é a mesma do material comercial. Além disso, o material comercial apresenta cristalinidade, quando comparado ao material formado a partir do H-Sor fundido, corroborado pelo menor ΔH_{fus} , observado na análise por DSC.

COX, 1994, elucidou a estrutura cristalina do ácido sórbico após recristalizações em etanol. O estudo mostrou que dímeros são formados no cristal, com ligações de hidrogênio intermoleculares em torno do centro de simetria. O difratograma do cristal elucidado por COX, 1994, é semelhante ao encontrado para o material comercial e após tratamentos térmicos.

Figura 21 – Difrátogramas de raios X do H-Sor comercial, após tratamento térmico, sublimado e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).

A Figura 22 apresenta difratogramas de raios X dos intermediários coletados na termobalança nas temperaturas indicadas, bem como a comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0), confirmando a formação dos carbonatos e posteriormente sua decomposição com a formação de óxidos. Esses dados corroboram a literatura, sendo conhecido que alguns sais de ácidos orgânicos se decompõem termicamente formando oxalatos, carbonatos e óxidos (O'CONNELL; DOLLIMORE, 2000; DE SALES et al., 2008).

Figura 22 - Difratomogramas dos intermediários sólidos para o K-Sor a (a) 850 °C e para o Ca-Sor a (b) 550 °C e (c) 750 °C e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).

A Figura 23 apresenta difratogramas de raios X para o K-Sor coletados em diferentes temperaturas. Até 145 °C, o difratograma é o mesmo da base de dados (MDI Jade 5.0). Após essa temperatura, o difratograma se torna diferente, ocorrendo a perda de cristalinidade do material, não sendo possível comparação com os DRX da base de dados.

Apesar de ocorrer, geralmente, a partir do resfriamento rápido de materiais fundidos, também é conhecido que o aquecimento pode levar à amorfização (GRIMSDITCH et al., 1994).

Figura 23 – Difrátogramas de raios X para o K-Sor antes, durante e após a transição sólido-sólido e comparação com a base de dados (MDI Jade 5.0).

4.5 Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas

O H-Sor foi aquecido na termobalança até 125 °C e o material aquecido foi analisado por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24.

A Figura 24a apresenta o *Total Ion Chromatogram* (TIC) (linha preta), seguida do *Extracted Ion Chromatogram* (EIC) (linhas vermelha e azul), nos quais os sinais de m/z de interesse são selecionados, permitindo que o espectrômetro de massas seja usado como um detector seletivo para tais sinais. Dessa forma, foi possível

monitorar e confirmar a presença de dois íons, o íon de m/z 113, mais intenso, referente ao ácido sórbico protonado, e o íon de m/z 95, menos intenso, sendo um fragmento do íon de m/z 113 (H-Sor).

Figura 24 - (a) *Total Ion Chromatogram* (TIC) e (b) *Extracted Ion Chromatogram* (EIC) da amostra analisada.

Em seguida, o íon de m/z 113 foi selecionado e fragmentado. A fragmentação desse íon está apresentada na Figura 25. Como esperado, a fragmentação do íon de m/z 113 gerou um fragmento de m/z 95, mais estável, confirmando a proposta de que o íon de m/z 95 era proveniente da fragmentação do íon de m/z 113.

Figura 25 - Fragmentação do íon de m/z 113.

Dessa forma, as curvas TG/DTG/DTA e DSC, juntamente com a análise do intermediário por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas, a termomicroscopia, a análise dos intermediários por difração de raios X e cálculos estequiométricos foram utilizados para propor um mecanismo para o comportamento térmico do H-Sor, K-Sor, Ca-Sor e Cl-Sor, apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Mecanismo proposto para o comportamento térmico do (a) H-Sor (b) K-Sor (c) Ca-Sor and (d) Cl-Sor em N_2 .

4.6 considerações parciais

No caso do ácido sórbico, a análise térmica revelou que o conservante é estável até a fusão. Anteriormente à fusão, foi observada a sublimação parcial do material, causada por sua pressão de vapor. O sorbato de potássio apresentou uma transição sólido-sólido, confirmada por difração de raios X pelo método de pó. A degradação dos sorbatos de potássio e cálcio ocorreu em temperaturas mais elevadas, comparadas ao ácido sórbico, 242 e 268 °C respectivamente (em ar), e resultou na formação de seus respectivos carbonatos e sua posterior decomposição em óxidos, confirmadas por difração de raios X pelo método de pó. O cloreto sórbico evaporou/decompôs em uma única etapa de perda de massa, iniciando à temperatura ambiente.

Capítulo 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Antioxidantes I - butil hidroxianisol, butil hidroxitolueno e terc-butil hidroquinona)

5.1 Análise Térmica

As curvas TG/DTG/DTA do butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT) e *terc*-butilhidroquinona (TBHQ), estão apresentadas nas Figura 27 e 28 em atmosfera de ar e nitrogênio respectivamente.

As curvas TG/DTG (em ar) do BHA (Figura 27a) apresentaram perda de massa em uma única etapa, entre 85,8 – 189,4 °C, resultando em 0,19% de resíduo ao final da análise. Similarmente ao BHA, o BHT e TBHQ também apresentaram uma etapa de perda de massa entre 80,5 – 183,3 e 134,2 – 222,3 °C, resultando em -0,11 e -0,24% de resíduo ao final da corrida, respectivamente.

As curvas DTA, apresentadas na Figura 27b, apresentaram dois picos endotérmicos referentes à fusão e evaporação dos antioxidantes estudados. Apenas para o BHA, um pico endotérmico em 41,9 °C (antes da fusão) foi observado, referente à uma transição sólido-sólido, confirmada posteriormente por meio de técnicas complementares.

Figura 27 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de platina.

Similarmente à decomposição em ar, a decomposição em atmosfera de nitrogênio também apresentou uma etapa única de perda de massa para todos os antioxidantes (Figura 28a), bem como a transição sólido-sólido para o BHA em torno de 42 °C (Figura 28b).

Figura 28 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de platina.

A atribuição dos eventos térmicos, dados quantitativos de perdas de massa, resíduos e faixas de temperatura observados nas curvas TG/DTG e picos DTA desses compostos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa, intervalos de temperatura e picos DTA para decomposição térmica do BHA, BHT e TBHQ sob atmosfera de ar e nitrogênio^a

Antioxidante	Processo	Temperatura / °C	Sinal DTA
Ar			
BHA	Transição	41,9	endo
	Fusão	63,1	endo
	Evaporação	85,8 - 189,4	endo
	Resíduo	189,4	-
BHT	Fusão	73,7	endo
	Evaporação	80,5 - 183,3	endo
	Resíduo	183,3	-
TBHQ	Fusão	137,7	endo
	Evaporação	134,2 - 222,7	endo
	Resíduo	222,7	-
N₂			
BHA	Transição	48,0	endo
	Fusão	63,1	endo
	Evaporação	83,5 - 181,1	endo
	Resíduo	181,1	-
BHT	Fusão	74,4	endo
	Evaporação	74,4 - 185,6	endo
	Resíduo	185,6	-
TBHQ	Fusão	132,7	endo
	Evaporação	138,7 - 222,7	endo
	Resíduo	222,7	-

^a endo = endotérmico

Para o estudo da vaporização do material, a perda de massa foi acompanhada em uma temperatura constante, variando de acordo com o antioxidante, durante um intervalo de tempo, como apresentado na Figura 29. Após fundido, cada material foi submetido a uma isoterma na temperatura em que a curva TG havia perdido 5% de massa (120, 105 e 157 °C para o BHA, BHT e TBHQ, respectivamente). O tempo de vaporização foi de 26,8; 30,5 e 15,7 min e a taxa média de vaporização 0,070; 0,060 e 0,116 mg min⁻¹ para o BHA, BHT e TBHQ, respectivamente.

Figura 29 - Curva TG (modo isotérmico) para o BHA, BHT e TBHQ. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até temperatura próxima do evento, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $2,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho aberto de α -alumina. Temperaturas indicadas para cada caso, nas quais houve 5% de perda de massa na curva dinâmica.

Os ciclos DSC de aquecimento-resfriamento-aquecimento para o BHA, BHT e TBHQ em temperaturas que precedem a evaporação estão apresentadas nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32. As respectivas entropias foram calculadas com base na temperatura de pico (JAIN; YALKOWSKY, 2006).

Para o BHA (Figura 30), no primeiro aquecimento, um pico endotérmico em $45,8^{\circ}\text{C}$ foi observado e atribuído à uma transição de fase (temperatura *onset* $42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +1,58\text{ kJ mol}^{-1}$), antes da fusão em $61,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $57,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +12,11\text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, nenhum pico foi observado. No segundo aquecimento, um pico exotérmico em $26,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi observado e atribuído à cristalização (temperatura *onset* $15,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = -13,74\text{ kJ mol}^{-1}$), antes da nova fusão em $59,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $53,94\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +15,97\text{ kJ mol}^{-1}$).

Figura 30 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o BHA. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $4,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho de alumínio com furo central de $0,7\text{ mm}$.

Para o BHT (Figura 31a e 31b), a partir de testes preliminares, foi observado um comportamento diferente, utilizando ou não isoterma ao final de cada ciclo. Na análise com isoterma, uma cristalização foi observada no resfriamento. Em contrapartida, sem a isoterma ao final do ciclo, a cristalização foi observada durante o segundo aquecimento. Essas cristalizações, apesar de acontecerem em temperaturas similares, são induzidas de formas diferentes: pelo resfriamento e pelo aquecimento, resultando em formas cristalinas diferentes, confirmadas posteriormente pela difração de raios X.

Para o BHT (Figura 31a), com a utilização de isoterma ao final do ciclo, apenas a fusão foi observada no primeiro aquecimento, em $71,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $69,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +19,20\text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, um pico exotérmico referente à cristalização em $4,71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $5,33\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = -13,71\text{ kJ mol}^{-1}$) foi observado. Durante o segundo aquecimento, uma nova fusão em $71,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $69,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +19,41\text{ kJ mol}^{-1}$) foi observado.

Para o BHT (Figura 31b), sem a utilização de isoterma ao final do ciclo, apenas a fusão foi observada no primeiro aquecimento, em $71,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $69,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +20,91\text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, nenhum pico foi observado. Durante o segundo aquecimento, um pico exotérmico referente à

cristalização em 5,61 °C (temperatura *onset* 2,93 °C; $\Delta H = -11,92 \text{ kJ mol}^{-1}$) seguido de uma nova fusão em 60,5 °C (temperatura *onset* 58,6 °C; $\Delta H = +21,38 \text{ kJ mol}^{-1}$) foi observado.

Figura 31 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o BHT (a) com isoterma ao final do ciclo e (b) sem isoterma ao final do ciclo. Condições: razão de aquecimento 10 °C min^{-1} , atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $4,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.

Para o TBHQ (Figura 32), apenas a fusão foi observada no primeiro aquecimento, em 130,1 °C (temperatura *onset* 128,4 °C; $\Delta H = +28,06 \text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, nenhum pico foi observado. Já no segundo aquecimento, dois picos exotérmicos referentes à cristalização foram observados em 49,9 °C (temperatura *onset* 44,0 °C; $\Delta H = -10,23 \text{ kJ mol}^{-1}$) e em 71,4 temperatura *onset* 65,8 °C; $\Delta H = -2,40 \text{ kJ mol}^{-1}$), como pode ser observado no detalhe da Figura 32, seguido de uma nova fusão em 112,0 °C temperatura *onset* 109,1 °C; $\Delta H = -21,01 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Figura 32 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o TBHQ. Condições: razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $4,0 \pm 0,1\text{ mg}$ em cadinho de alumínio com furo central de $0,7\text{ mm}$.

A atribuição dos eventos térmicos e dados quantitativos para as temperaturas observadas nas curvas DSC estão sumarizadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia e entropia dos eventos observados para o BHA, BHT e TBHQ^a

Tratamento Térmico		Evento	Pico de Transição				
			T _{onset} / °C	T _{peak} / °C	ΔH / kJ mol ⁻¹	ΔS / J mol ⁻¹ K ⁻¹	Sinal DSC
BHA	1º aquecimento	S-S	42,5	45,8	+1,58	+4,96	endo
		F	57,4	61,3	+12,11	+36,21	endo
	Resfriamento	-	-	-	-	-	
	2º aquecimento	C	15,2	26,0	-13,74	-45,92	exo
		F	53,9	59,3	+15,97	+48,05	endo
BHT	1º aquecimento	F	69,9	71,4	+19,20	+55,71	endo
		Resfriamento	-	5,33	4,71	-13,71	-49,34
	2º aquecimento	C	-	-	-	-	-
		F	69,8	71,7	+19,41	+56,30	endo
		BHT*	1º aquecimento	F	69,9	71,8	+20,91
Resfriamento	-			-	-	-	-
2º aquecimento	C		2,93	5,61	-11,92	-42,76	exo
	F	58,6	60,5	+21,38	+64,07	endo	
TBHQ	1º aquecimento	F	128,4	130,1	+28,06	+92,26	endo
		Resfriamento	-	-	-	-	-
	2º aquecimento	C	44,0	49,9	-10,23	-31,67	exo
		S-S	65,8	71,4	-2,40	-6,96	exo
		F	109,1	112,0	+21,01	+54,56	endo

^a endo = endotérmico; exo = exotérmico; *sem isoterma ao final do ciclo; S-S = transição sólido-sólido; F = fusão; C = cristalização.

O efeito da pressão na transição sólido-sólido, fusão e ebulição do BHA foi estudado por DSC (Figura 33 e Tabela 11). Foram utilizadas três pressões diferentes: pressão atmosférica (14,7 *psi*), 75 *psi* e 150 *psi*. Sob essas pressões, não houve diferença significativa na temperatura de fusão do BHA. No entanto, tanto a transição sólido-sólido, que ocorre antes da fusão, quanto a ebulição são afetadas pela pressão.

É possível observar que o aumento na pressão, afeta a forma e a intensidade do pico referente à transição sólido-sólido, sendo, portanto, uma transição dependente da pressão.

A evaporação, como esperado, foi o evento mais afetado pela pressão. Durante a vaporização, a variação de volume é grande e positiva, portanto, a temperatura de ebulição é mais sensível à pressão do que a temperatura de fusão (ATKINS; DE PAULA, 2010). Sob pressão ambiente (14,7 *psi*), a evaporação ocorreu em 163,8 °C. No entanto, sob maiores pressões, 75 e 150 *psi*, a evaporação foi retardada, não sendo possível observar um pico bem definido no intervalo de temperatura em que as curvas DSC foram obtidas (temperatura máxima de 180 °C).

Figura 33 - Curvas DSC sob pressão (75 *psi* e 150 *psi*) e pressão ambiente (14,7 *psi*), para o BHA. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de alumínio.

Tabela 11 – Atribuição dos eventos térmicos e temperaturas para a transição sólido-sólido, fusão e evaporação observadas para o BHA sob diferentes pressões^a

BHA	Evento	$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	$T_{peak} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Sinal DSC
Pressão ambiente	S-S	41,1	44,3	1,57	5,56	endo
	F	56,4	60,3	11,33	38,10	endo
	E	112,8	163,8	79,12	197,33	endo
75 psi	S-S	40,0	43,5	1,06	3,77	endo
	F	54,7	59,8	12,09	40,70	endo
150 psi	S-S	41,1	43,0	0,14	0,49	endo
	F	59,5	61,2	11,20	37,54	endo

^a endo = endotérmico; S-S = transição sólido-sólido; F = fusão; E = evaporação.

Uma vez que os materiais comerciais não eram totalmente cristalinos, o que pode afetar a entalpia de fusão, não é possível estabelecer relações enantiotrópicas ou monotrópicas entre os polímeros formados por meio da comparação entre suas entalpias de fusão.

Para um sistema enantiotrópico, a entalpia de fusão para o polímero I é menor que para o polímero II. Já Para um sistema monotrópico, a entalpia de fusão para o polímero I é maior que para o polímero II (GRANT, 1999).

5.2 Termomicroscopia

As transições sólido-sólido para o BHA e TBHQ foram também investigadas utilizando termomicroscopia. Os resultados estão apresentados na Figura 34, corroborando as curvas DSC e a difração de raios X, e confirmando as transições e cristalizações.

Para o BHA (Figura 34a), é possível observar uma transição sólido-sólido em torno de 41 °C, caracterizada pela movimentação dos cristais na lâmina, seguida da fusão da nova fase formada a partir de 51 °C. Durante o segundo aquecimento, em 30 °C, já é possível observar a cristalização a frio. Com o aquecimento, a cristalização prossegue, seguida da fusão da nova fase.

Para o TBHQ (Figura 34b), no primeiro aquecimento é possível observar apenas a fusão, iniciando-se em 120 °C. Parte do material sublimou antes da fusão (100 °C), o que foi caracterizado pela turvação na lâmina superior que protege as lentes do microscópio. Durante o segundo aquecimento, uma cristalização em 80 °C seguido da fusão da nova fase em 130 °C foi observada.

Figura 34 - Fotografias da termomicroscopia durante os eventos térmicos do (a) BHA e (b) TBHQ. Magnificação de 100x.

5.3 Difração de raios X

As transições de fases para o BHA, BHT e TBHQ foram confirmadas por difração de raios X, cujos difratogramas estão apresentadas nas Figuras 35 a 37, respectivamente.

Para o BHA, a Figura 35 mostra a comparação dos difratogramas de raios X da fase inicial, coletada à temperatura ambiente, da fase coletada a 47 °C, após a transição de fases, e da fase coletada a 42 °C, após o resfriamento e a cristalização no segundo aquecimento, e do material que evaporou e depositou no tubo de ensaio.

Os diferentes difratogramas para a fase inicial e a coletada em 47 °C no primeiro aquecimento, comprovam a formação de duas fases durante o tratamento térmico. Já o material coletado após resfriamento, apesar de fundir em temperatura diferente do material comercial, como mostrado por calorimetria exploratória diferencial, apresentou perfil de difração bem semelhante, com mudança apenas na intensidade dos picos, que aparecem em valores de 2θ semelhantes, devido à orientação preferencial do cristal. Isso pode ser um indício da baixa estabilidade cinética dessa fase, que deve ser converter na fase comercial antes da análise por difração de raios X estar completa. O material que foi evaporado tem padrão de difração semelhante àquele da forma comercial, novamente com mudança apenas na intensidade dos picos e menos cristalino.

MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004, estudaram o polimorfismo em cristais de BHA. A análise por raios X de monocristal revelou a existência de duas formas com empacotamentos diferentes, denominadas Forma I (CCDC 220677) e Forma II (CCDC 220678).

As formas descritas por MCMAHON; ZAWOROTKO; REMENAR, 2004, apresentam padrão de difração diferente do padrão obtido no presente estudo, uma vez que as fases foram obtidas a partir da recristalização do material comercial.

Figura 35 – Difratoograma do BHA da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.

No caso do BHT, Figura 36, tanto a fase comercial, quanto as fases formadas após tratamento térmico apresentaram padrões de raios X diferentes, confirmando a formação de novas fases. O material evaporado e posteriormente depositado nas paredes do tubo de ensaio, apesar de ter apresentado padrão muito amorfo, possui picos em valores de 2θ muito próximos ao do material comercial.

Após pesquisa na base de dados, o padrão de difração encontrado para a fase inicial foi comparado e os picos de difração que coincidem com o difratograma do material comercial estão marcados com (*). O difratograma pode ser consultado no Anexo A.

RAJA et al., 2015, identificaram a estrutura cristalina do BHT, recristalizado em etanol, por difração de raios X em monocristal. O diagrama ORTEP (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*) é apresentado. A comparação com o difratograma foi feita,

por meio da qual foi possível concluir que não se trata da mesma fase, uma vez que apresentou padrão de difração diferente do padrão obtido no presente estudo.

Figura 36 - Difratoograma do BHT da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. * = sem isoterma ao final do ciclo.

Para o TBHQ, a Figura 37 mostra a comparação da fase inicial, coletada à temperatura ambiente, a fase coletada após o resfriamento e a cristalização no segundo aquecimento a 55 °C, a fase coletada após a transição de fases no segundo aquecimento (80 °C) e o material evaporado e depositado no tubo de ensaio.

Os diferentes difratogramas, da fase inicial e da fase formada após cristalização no segundo aquecimento, comprovam a formação das fases. O material que foi evaporado em tubo de ensaio apresenta padrão de difração semelhante ao material comercial.

No entanto, as fases coletadas no segundo aquecimento a 55 °C e 80 °C apresentam o mesmo padrão de difração. Diante disso, pode-se concluir que a fase formada em 69,2 °C é pouco estável cineticamente.

É possível também que a cristalização tenha se dado em etapas, uma vez que a formação de um cristal requer a formação de um núcleo. Esse evento pode ocorrer com a formação de vários grãos, fazendo com que a curva apresente essa forma. Cada grão pode aparecer como uma transição individual (PERRENOT; WIDMANN, 1994).

Figura 37 - Difratoograma do TBHQ da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.

Assim, com o auxílio da difração de raios X, foi possível confirmar a transição sólido-sólido para o BHA e as cristalizações em novas fases após o resfriamento para os demais antioxidantes, nas temperaturas e condições estudadas.

5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Todos os antioxidantes foram submetidos ao aquecimento em tubo de ensaio. O material evaporado e posteriormente depositado nas paredes do tubo (experimento descrito na seção 2.8) foi coletado e submetido à espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros do material de partida e do material evaporado, e posteriormente depositado, estão apresentados na Figura 38. Em todos os casos, não foram observadas diferenças no espectro do material de partida e do material recolhido do tubo, confirmando a evaporação do material inteiro, sem decomposição.

Figura 38 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para o BHA, BHT e TBHQ antes e após serem evaporados a 190, 190 e 225 °C, respectivamente, e posteriormente depositados. *Amostra coletada no tubo de ensaio após evaporação.

Dessa forma, as curvas TG/DTG/DTA e DSC, juntamente com os dados de termomicroscopia, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho, foram utilizados para propor um mecanismo para o comportamento térmico do BHA, BHT e TBHQ, apresentados na Figura 39. Para uma melhor visualização, apenas o isômero 3-BHA foi apresentado no mecanismo

-Continua-

-Continuação-

Figura 39 - Mecanismo proposto para o comportamento térmico do (a) BHA (b) BHT e (c) TBHQ.

*=sem isoterma; sI=sólido I; sII=sólido II; sIII=sólido III em N₂.

5.5 Considerações Parciais

Os antioxidantes butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno e *terc*-butilhidroquinona fundiram em temperaturas relativamente baixas, e evaporam em seguida, sem decomposição. A evaporação dos antioxidantes íntegros foi confirmada a partir da análise do material evaporado e depositado por FTIR. Foi possível identificar a presença de polimorfos cristalizados a partir do material fundido, como observado nos ciclos de DSC, e posteriormente confirmados por difração de raios X e termomicroscopia.

Capítulo 6

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO (Antioxidantes II - galato de propila, dodecila e octila)

6.1 Análise Térmica

As curvas TG/DTG/DTA do galato de propila (GP), galato de octila (GO) e galato de dodecila (GD) em atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio, estão apresentadas nas Figura 40 e 41, respectivamente.

A curva TG/DTG em ar (Figura 40a) do GP apresentou perda de massa em três etapas, entre 182,8 e 598,8 °C, com resíduo de 0,7% ao final da análise. Para o GO, a decomposição ocorreu em duas etapas, sendo a primeira entre 195,1 e 372,9 °C e a segunda entre 372,9 e 551,5 °C, deixando 0,4% de resíduo ao final da análise. De forma semelhante ao GO, o GD se decompôs em duas etapas, entre 220,7 e 586,5 °C deixando 0,4% de resíduo ao final da análise.

As curvas DTA, apresentadas na Figura 40b, exibiram um pico endotérmico referente à fusão dos galatos antes da decomposição, em 149,8; 94,9 e 100,6 °C para o GP, GO e GD respectivamente, seguido de picos exotérmicos referentes à decomposição em todos os casos.

Figura 40 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do GP, GO e GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α -alumina.

A curva TG/DTG do GP Figura 41a, em nitrogênio, apresentou perda de massa em quatro etapas, entre 183,8 e 399,3 °C, e permaneceu perdendo massa lentamente até o fim do experimento, resultando em 3,7% de resíduo ao final da análise. Para o GO, a decomposição ocorreu em três etapas, entre 213,1 e 403,1 °C, e permaneceu perdendo massa lentamente até o fim do experimento, restando 5,7% de resíduo ao final da análise. No caso do GD, a decomposição ocorreu em duas etapas, entre 226,3 e 399,3 °C, e permaneceu perdendo massa lentamente até o fim do experimento, com 6,0% de resíduo ao final da análise.

As curvas DTA, apresentadas na Figura 41b, apresentaram um pico endotérmico referente à fusão dos galatos, em 149,8; 94,9 e 101,6 °C para o GP, GO e GD respectivamente, seguido de picos endotérmicos referentes à decomposição em todos os casos.

Em atmosfera de ar seco o material oxida, dando origem a picos exotérmicos, enquanto que em atmosfera de nitrogênio, o material pirolisa, dando origem a picos endotérmicos (WENDLANDT, 1985), como apresentado na Figura 41b.

Figura 41 - Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do GP, GO e GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 7,0 ± 0,1 mg em cadinho aberto de α -alumina.

GÁLICO et al., 2015, estudaram a decomposição térmica do galato de propila, e encontraram, a partir do TG-FTIR, n-propanol como composto volátil desprendido durante sua decomposição térmica.

A ordem de fusão dos galatos seguiu como: GP > GO ~ GD. A menor cadeia carbônica (propil) do GP confere a essa molécula uma maior interação dos grupos OH na estrutura cristalina e por isso, um maior ponto de fusão foi observado, comparado aos demais galatos. As cadeias maiores (octil e dodecil), devem fazer com que essa interação seja menos efetiva, conferindo ao GO e GD um ponto de fusão menor, apesar do aumento na massa molar.

A estabilidade térmica dos galatos, após fundidos, seguiu a ordem de acordo com a massa molar, aqueles com maior massa molar se decompuseram em temperaturas maiores: GP < GO < GD.

Tabela 12 - Atribuição dos eventos térmicos, perdas de massa e faixa de temperatura para decomposição térmica do GP, GO e GD sob atmosfera de ar e nitrogênio

Antioxidante	Processo	Perda de Massa / %		Temperatura / °C	Sinal DTA
		TG	Calc		
Ar					
GP	Fusão	-	-	149,8	endo
	Decomposição	69,3		182,8 - 326,5	exo
	Decomposição	10,5		326,5 - 381,4	exo
	Decomposição	19,0		381,4 - 598,8	exo
	Resíduo	0,7	-	598,8	-
GO	Fusão	-	-	94,9	endo
	Decomposição	80,9		195,1 - 372,9	exo
	Decomposição	19,0		372,9 - 551,5	exo
	Resíduo	0,4	-	551,5	-
GD	Fusão	-	-	100,6	endo
	Decomposição	79,3		220,7 - 370,0	exo
	Decomposição	20,0		370,0 - 586,5	exo
	Resíduo	0,4	-	586,5	-
N ₂					
GP	Fusão	-	-	149,8	endo
	Decomposição	77,8		183,8 - 324,6	endo
	Decomposição	8,2		324,6 - 358,7	endo
	Decomposição	2,3		358,7 - 399,3	endo
	Decomposição	7,3		399,3 – 1000	-
	Resíduo	3,7	-	1000	-
GO	Fusão	-	-	94,9	endo
	Decomposição	85,2		213,1 - 366,2	endo
	Decomposição	4,2		366,2 - 403,1	endo
	Decomposição	5,2		403,1 - 1000	-
	Resíduo	5,7	-	1000	-
GD	Fusão	-	-	101,6	endo
	Decomposição	89,7		226,3 - 399,3	endo
	Decomposição	4,2		399,3 - 1000	-
	Resíduo	6,0	-	1000	-

Diferentemente dos antioxidantes estudados no Capítulo 5 (BHA, BHT e TBHQ), os galatos estudados neste capítulo se mostraram mais estáveis termicamente, e se decompuseram em elevadas temperaturas, sem volatilização.

As atribuições dos eventos térmicos, dados quantitativos de perdas de massa, resíduos, faixas de temperatura observados nas curvas TG e picos DTA desses compostos estão apresentados na Tabela 12.

Os ciclos DSC de aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GP, GO e GD, em temperaturas que precedem a decomposição, estão apresentadas nas Figuras 42, 43 e 44. As respectivas entropias foram calculadas com base nas temperaturas de pico (JAIN; YALKOWSKY, 2006).

Para o GP, (Figura 42) no primeiro aquecimento, um pico endotérmico em 150,6 °C foi observado e atribuído à fusão (temperatura *onset* 148,2 °C; $\Delta H = +25,51 \text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, um pico exotérmico foi observado e atribuído à cristalização do material em 133,6 °C (temperatura *onset* 134,3 °C; $\Delta H = -23,79 \text{ kJ mol}^{-1}$). No segundo aquecimento, um pico endotérmico em 150,0 °C foi observado e atribuído à fusão da fase formada (temperatura *onset* 148,1 °C; $\Delta H = +26,76 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Figura 42 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GP. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg, em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.

Para o GO, Figura 43, foi observado um pico endotérmico em 94,2 °C no primeiro aquecimento, o qual foi atribuído à fusão do material (temperatura *onset* 91,9 °C; $\Delta H = +39,50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, foi observado um pico exotérmico, atribuído à cristalização do material em 55,9 °C (temperatura *onset* 60,2 °C; $\Delta H = -18,38 \text{ kJ mol}^{-1}$). No segundo aquecimento, foi observado um pequeno pico exotérmico precedente à fusão, em 81,2 °C (detalhe na Figura 43) temperatura *onset* 77,2 °C; $\Delta H = -0,60 \text{ kJ mol}^{-1}$), atribuído a uma transição sólido-sólido do material. A fase formada fundiu em 97,9 °C (temperatura *onset* 95,3 °C; $\Delta H = +24,07 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Figura 43 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GO. Condições: razão de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min^{-1}) e massa de amostra de $4,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ em cadinho de alumínio com furo central de $0,7 \text{ mm}$.

No caso do GD, Figura 44, no primeiro aquecimento foi observado um pico endotérmico em $100,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuído à fusão (temperatura *onset* $97,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = +54,73 \text{ kJ mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, um pico exotérmico foi observado e atribuído a cristalização do material em $65,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura *onset* $65,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H = -23,36 \text{ kJ mol}^{-1}$). No segundo aquecimento, um pico endotérmico em $100,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$

foi observado e atribuído à fusão da fase formada (temperatura *onset* 98,2 °C; $\Delta H = +27,85 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Em todos os casos, foi possível identificar a formação de fases diferentes durante a cristalização, posteriormente confirmado pela difração de raios X.

Figura 44 - Curvas DSC no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento para o GD. Condições: razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 50 mL min⁻¹) e massa de amostra de 4,0 ± 0,1 mg em cadinho de alumínio com furo central de 0,7 mm.

Também como diferença em relação aos antioxidantes estudados no Capítulo 5 (BHA, BHT e TBHQ), foi observado que todos os galatos estudados neste capítulo cristalizaram, a partir do material fundido, durante o resfriamento e não durante o aquecimento.

As atribuições dos eventos térmicos e dados quantitativos dos picos observados nas curvas DSC estão sumarizadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Tratamentos térmicos, temperaturas, entalpia, entropia e natureza endo ou exotérmica dos eventos observados para o GP, GO e GD, nas curvas DSC^a

Tratamento Térmico	Evento	Pico de Transição					
		$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	$T_{peak} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta S \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Sinal DSC	
GP	1° aquecimento	F	148,2	150,6	+25,51	+60,20	endo
	Resfriamento	C	134,3	133,6	-23,79	-58,49	exo
	2° aquecimento	F	148,1	150,0	+26,76	+63,24	endo
GO	1° aquecimento	F	91,9	94,2	+39,50	+107,55	endo
	Resfriamento	C	60,2	55,9	-18,38	-55,87	exo
	2° aquecimento	S-S	77,2	81,2	-0,60	-1,70	exo
		F	95,3	97,9	+24,07	+64,86	endo
GD	1° aquecimento	F	97,8	100,0	+54,73	+146,68	endo
	Resfriamento	C	65,9	65,5	-23,36	-68,96	exo
	2° aquecimento	F	98,2	100,4	+27,85	+74,55	endo

^a endo = endotérmico; exo = exotérmico; S-S = transição sólido-sólido; F = fusão; C = cristalização.

Como explicado anteriormente, uma vez que os materiais comerciais não eram totalmente cristalinos, o que pode afetar a entalpia de fusão, não é possível estabelecer relações enantiotrópicas ou monotrópicas entre os polimorfos formados por meio da comparação entre suas entalpias de fusão.

6.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para as duas formas cristalinas do GP estão apresentadas na Figura 45. O difratograma da forma inicial, a partir do material comercializado, apresenta picos nos mesmos valores de 2θ reportados por GÁLICO et al., 2015, no entanto, a forma obtida a partir do material fundido apresenta perfil diferente tanto da forma inicial, quando da forma descrita nesse trabalho.

GÁLICO; NOVA; BANNACH, 2017, estudaram o polimorfismo do GP recristalizado em acetona. No entanto, o difratograma da fase apresentada é diferente do difratograma apresentado no presente estudo, sugerindo a formação de fases diferentes, sob as diferentes condições de recristalização.

Figura 45 - Difratoograma do GP da fase comercial e da fase formada após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.

Para o GO, Figura 46, as amostras coletadas após aquecimento e posterior resfriamento, apresentaram perfis diferentes. A forma coletada a 25 °C, no segundo aquecimento, é menos cristalina. A forma coletada a 90 °C, no segundo aquecimento, apresenta maior grau de cristalinidade. As três amostras coletadas apresentaram perfis diferentes, confirmando a formação de novas fases por resfriamento do material fundido.

Figura 46 - Difratoograma do GO da fase comercial e das fases formadas após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.

No caso do GD, Figura 47, as amostras coletadas após aquecimento e posterior resfriamento, também apresentaram perfis diferentes, confirmando a formação de uma nova fase por resfriamento do material fundido.

Figura 47 - Difratoograma do GD da fase comercial e da fase formada após tratamento térmico nas temperaturas indicadas.

Não foi possível a comparação dos difratogramas dos GO e GD com a base de dados MDI Jade 5.0, e não foram encontrados difratogramas dos antioxidantes estudados para comparação na literatura.

6.3 Termomicroscopia

As fusões e cristalizações para o GP, GO e GD também foram investigadas utilizando a termomicroscopia. Os resultados estão apresentados na Figura 48, corroborando as curvas DSC e difração de raios X, e confirmando as cristalizações.

Para o GP (Figura 48a), foi possível observar a fusão, se iniciando em torno de 148 °C, primeiro para os cristais menores e em seguida nos maiores. Durante o resfriamento, foi possível observar a cristalização, que se iniciou em 131 °C. A fusão foi observada durante o segundo aquecimento em 147 °C.

Para o GO (Figura 48b), a fusão se iniciou em torno de 94 °C. Durante o resfriamento, foi possível observar a cristalização, que se iniciou em 65 °C. A fusão foi observada durante o segundo aquecimento em 96 °C. A transição observada na curva DSC (Figura 42), por ser muito sutil, não foi observada durante o segundo aquecimento na termomicroscopia.

Para o GD (Figura 48c), foi possível observar a fusão iniciando-se em torno de 94 °C. Durante o resfriamento, a cristalização se iniciou em 63 °C. A fusão se iniciou durante o segundo aquecimento em 99 °C.

-Continuação-

(c)

Figura 48 - Fotografias da termomicroscopia durante o aquecimento e resfriamento do (a) GP, (b) GO e (c) GD. Magnificação 100x.

No caso dos galatos, serão necessários estudos adicionais, como análise de gases evolvidos, para propor um mecanismo que represente seu comportamento térmico até temperaturas em que ocorra a degradação. No entanto, com os dados obtidos até o momento, foi possível propor mecanismo que descreve o comportamento térmico até temperaturas precedentes à decomposição, apresentado na Figura 49.

-Continua-

-Continuação-

Figura 49 - Mecanismos propostos para o comportamento térmico do (a) GP (b) GO e (c) GD. sI = sólido I; sII = sólido II; sIII = sólido III; I = líquido em N₂.

6.4 Considerações Parciais

Para os antioxidantes galato de propila, octila e dodecila foi observada a fusão, seguida da decomposição em temperaturas mais altas, quando comparados aos antioxidantes estudados anteriormente. Os ciclos de DSC mostraram a formação de polimorfos a partir do material fundido, confirmados por difração de raios X e termomicroscopia.

Apesar da necessidade de estudos adicionais, como análise de gases evoluídos, para propor um mecanismo que represente o comportamento térmico até temperaturas em que ocorra a degradação, foi possível propor um mecanismo até temperaturas anteriores à decomposição.

Capítulo 7

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos realizados até o momento permitiram obter informações sobre três classes de aditivos alimentares, os realçadores de sabor, conservantes e antioxidantes.

Os sais de inosina 5'-monofosfato foram sintetizados e submetidos à análise térmica, por meio da qual foi possível obter informações sobre a estabilidade térmica desses sais, que foram estáveis até temperaturas em torno de 200 °C, e identificar alguns produtos de degradação por meio da análise de gases evolvidos, como água, ácido hidrociânico, ácido isociânico, amônia e dióxido de carbono.

No caso do ácido sórbico, foi observada uma sublimação parcial antes da fusão, seguida da decomposição, onde foi possível identificar o dióxido de carbono como produto de decomposição. Para os sorbatos de potássio e cálcio, a decomposição ocorreu em temperaturas relativamente maiores, com a formação de carbonatos e posteriormente, óxidos, confirmados por difração de raios X.

Para o primeiro grupo de antioxidantes, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol e terc-butilhidroquinona, a evaporação na forma íntegra foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho do material evaporado e posteriormente depositado. O polimorfismo a partir do material fundido foi estudado e confirmado por difração de raios X.

No caso do segundo grupo de antioxidantes, os galatos de propila, octila e docelila, a fusão ocorreu em temperaturas relativamente maiores, comparadas ao primeiro grupo, seguido da decomposição. Serão necessários estudos adicionais para identificar esses produtos de degradação. O polimorfismo a partir do material fundido foi estudado e confirmado por difração de raios X.

As temperaturas de evaporação/degradação devem chamar atenção para o limite de temperatura de processamento de alimentos contendo esses aditivos, bem como a presença de polimorfos formados a partir de tratamento térmico, uma vez que algumas propriedades físicas mudam de um polimorfo para outro, incluindo solubilidade.

Dessa forma, o presente trabalho representou uma contribuição, não apenas com a linha de pesquisa do grupo, mas também com o enriquecimento das informações sobre o comportamento térmico de aditivos alimentares em estado sólido, que ainda se mostra relativamente escassa na literatura.

REFERÊNCIAS

- AARDT, M. V.; DUNCAN, S. E.; LONG, T. E.; O'KEEFE, S. F.; MARCY, J. E.; SIMS, S. R. Effect of antioxidants on oxidative stability of edible fats and oils: thermogravimetric analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 3, p. 587–591, 2004.
- AMORIM, P. H. O.; FERREIRA, A. P. G.; MACHADO, L. C. M.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Investigation on the thermal behavior of β -blockers antihypertensives atenolol and nadolol using TG/DTG, DTA, DSC, and TG–FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 120, n. 1, p. 1035–1042, 2015.
- ANVISA. **Portaria nº 540 - svs/ms, de 27 de outubro de 1997**. Brasília: ANVISA, 1997. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d1b6da0047457b4d880fdc3fbc4c6735/POR_TARIA_540_1997.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em: 13 mar. 2016. ANVISA.
- ANVISA. **Resolução CNS/MS n.º 04, de 24 de novembro de 1988**. Brasília: ANVISA, 1998. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/Resolucao_04_1988.pdf/7311a4d9-d5db-44d6-adbd-c7e6891d079d. Acesso em: 20 dez. 2017.
- ANVISA. **Resolução RDC nº 1, de 02 de janeiro de 2001**. Brasília: ANVISA, 2001. Disponível em: chrome-extension://oemmnndcblldboiebfnladdacbfmadadm/http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/Resolucao_RDC_n1_de_02_de_janeiro_de_2001.pdf/f3ce5586-b054-4a0a-8762-10d7db6d1789. Acesso em: 20 dez. 2017.
- ARYA, S. S. Stability of sorbic acid in aqueous solutions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 28, n. 6, p. 1246–1249, 1980.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 9 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- AUN, M. V.; MAFRA, C.; PHILIPPI, J. C.; KALIL, J.; AGONDI, R. C.; MOTTA, A. A. Aditivos em alimentos. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 177–186, 2011.
- BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, É. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.
- BOTHE, J. V.; BROWN, P. W. Reactivity of alumina toward phosphoric acid. **Journal of the American Ceramic Society**, Ann Arbor, v. 76, n. 9, p. 2353–2358, 1993.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SALMINEN, S.; THORNGATE III, J. H. **Food Additives**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

BUDAVARI, S. **The Merck Index**. 12. ed. White House Station: Merck, 1996.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's handbook of flavor ingredients**. 6. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

CERVINI, P.; AMBROZINI, B.; MACHADO, L. C. M.; FERREIRA, A. P. G.; CAVALHEIRO, É. T. G. Thermal behavior and decomposition of oxytetracycline hydrochloride. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 121, n. 1, p. 347–352, 2015.

CHEN, W.; KUO, P. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, London, v. 35, p. 2580–2586, 2010.

CICILIATI, M. A.; DE JESUS, J. H. F.; CAVALHEIRO, É. T. G. Investigation of the thermal behavior of Labetalol. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 668, p. 33 - 39, 2018.

COX, P. J. Sorbic acid. **Acta Crystallographica Section C - Crystal Structure Communications**, Malden, v. 50, p. 1620–1622, 1994.

DAVÍDEK, J.; VELÍŠEK, J.; JANÍČEK, G. Stability of inosinic acid, inosine and hypoxanthine in aqueous solutions. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 37, n. 5, p. 789–790, 1972.

DE ARAÚJO, E. L.; BARBOSA, H. F. G.; CAVALHEIRO, É. T. G.; DOCKAL, E. R. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 95, p. 168–176, 2017.

DE ARAUJO, L. R. R.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. A. H₃PO₄/Al₂O₃ catalysts: characterization and catalytic evaluation of oleic acid conversion to biofuels and biolubricant. **Materials Research**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 181–184, 2006.

DE CARVALHO, L. C.; SEGATO, M. P.; NUNES, R. S.; NOVAK, C.; CAVALHEIRO, É. T. G. Thermoanalytical studies of some sweeteners. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 97, n. 1, p. 359–365, 2009.

DE LARA, D. M.; BRESCIANI, L.; OSTERKAMP, I. C.; HILGEMANN, M.; MIRANDA ETHUR, E.; JASPER, A.; FERRÃO, M. F.; UHL, D.; STÜLP, S.; LARA, D. M. de; BRESCIANI, L.; OSTERKAMP, I. C.; HILGEMANN, M.; ETHUR, E.; JASPER, A.; FERRÃO, M. F.; UHL, D.; STÜLP, S. Avaliação de fragmentos de lenhos carbonizados de *Araucariaceae* por meio de análise por termogravimetria e infravermelho associado à análise multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n.

8, p. 895–901, 2017.

DE SALES, A. L. C.; RAMOS, L. A.; NUNES, R. S.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, É. T. G. Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1722–1726, 2008.

DOLLIMORE, D.; O'CONNELL, C. A comparison of the thermal decomposition of preservatives, using thermogravimetry and rising temperature kinetics. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 324, n. 1–2, p. 33–48, 1998.

DOLLIMORE, D.; PHANG, P. Simultaneous Techniques in Thermal Analysis. *In*: **ENCYCLOPEDIA of Analytical Chemistry**. New York: Jhon Wiley, 2006. P. 1–8.

DUBLER, E.; HANGGI, G.; BENSCH, W. Coordination properties of hypoxanthine. crystal structures, thermal analysis, IR, and electronic spectral studies of Cu (II)(hypoxanthine) SO₄.H₂O and of Me(II)(hypoxanthine) SO₄.5H₂O (Me(II) = Co(II), Ni(II)). **Journal of Inorganic Biochemistry**, Philadelphia, v. 29, p. 269–288, 1987.

FERREIRA, L. T.; ALARCON, R. T.; PERPÉTUO, G. L.; BANNACH, G. Investigation and characterization by TG/DTG–DTA and DSC of the fusion of Riboflavin, and its interaction with the antibiotic norfloxacin in the screening of cocrystal. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 136, n. 2, p. 581–588, 2019.

FONTANILLE, P.; LARROCHE, C. Production of food additives. *In*: PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; GNANSOUNOU, E.; LARROCHE, C.; NEENIGAM, P. S.; DUSSAP, C. G. ed. **Comprehensive food fermentation and biotechnology**. New Delhi: Vedams, 2010. p. 1071–1096.

GÁLICO, D. A.; NOVA, C. V.; BANNACH, G. Polymorphism in propyl gallate recrystallized with acetone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 128, p. 611–614, 2017.

GÁLICO, D. A.; NOVA, C. V.; GUERRA, R. B.; BANNACH, G. Thermal and spectroscopic studies of the antioxidant food additive propyl gallate. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 182, p. 89–94, 2015.

GRANT, D. J. W. Theory and origin of polymorphism. *In*: BRITTAIN, H. G. ed. **Polymorphism in pharmaceutical solids**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. p. 427.

GRIMSDITCH, M.; POPOVA, S.; BRAZHKIN, V. V.; VOLOSHIN, R. N. Temperature-induced amorphization of SiO₂ stishovite. **Physical Review B**, College Park, v. 50, n. 17, p. 12984–12986, 1994.

GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, É. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 444, p. 128–133, 2006.

HALLAS-MØLLER, T.; HANSEN, M.; KNUDSEN, I. **Food additives in Europe 2000**. Copenhagen: Nordic Council, 2002.

HOLANDA, B. B. C.; BANNACH, G.; SILVA, M. R.; EUSEBIO, M. E. S.; CASTRO, R. A. E. Polymorphism of gemfibrozil: Investigation by thermal and spectroscopic methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 675, p. 113–118, 2019.

HUNYADI, D.; RAMOS, A. L. V. M.; SZILÁGYI, I. M. Thermal decomposition of ammonium tetrathiotungstate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 120, n. 1, p. 209–215, 2015.

IONASHIRO, M. **Giolito**: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, p. 17–24, 1980.

ISHINAGA, M.; MUKAI, K.; SUEMUNE, N.; ASAI, M. Effects of propylgallate on the phospholipid composition of escherichia coli and the thermotropic behavior of lipids. **Agricultural and Biological Chemistry**, Abingdon, v. 51, n. 2, p. 483–487, 1987.

JAIN, A.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of melting points of organic compounds-II. **Journal of pharmaceutical sciences**, Nova York, v. 95, n. 12, p. 2562–2618, 2006.

KOMOROWSKA, A.; SIELIWANOWICZ, B.; MRÓWKA, E.; STECKA, K.; HAŁASIŃSKA, A. Studies on yeast extracts enriched in 5' nucleotides flavour enhancers obtained from spent brewery yeast. **Electronic Journal of Polish Agricultural Universities**, Wroclaw, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2003.

KOVÁCS, T. N.; HUNYADI, D.; DE LUCENA, A. L. A.; SZILÁGYI, I. M. Thermal decomposition of ammonium molybdates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 124, n. 2, p. 1013–1021, 2016.

LEATHER HEAD FOOD RESEARCH. **Food additives** – a growing global market. Leather head, 2014. Disponível em: <http://www.foodsciencematters.com/wp-content/uploads/2014/10/Food-Additives-White-Paper-Leatherhead-Food-Research-2014.pdf>. Acesso em 19 set 2018.

LEHMAN, R. L.; GENTRY, J. S.; GLUMAC, N. G. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 316, p. 1–9, 1998.

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARSELEY, E. L.; ECKEREN, P. Van; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014.

MANSOUR, S. A. A. Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 233, n. 2, p. 243–256, 1994.

MANSUOR, S. A. A. Thermal decomposition of magnesium citrate 14-hydrate. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 233, n. 2, p. 231–242, 1994.

MATOBA, T.; KUCHIBA, M.; KIMURA, M.; HASEGAWA, K. Thermal degradation of flavor enhancers, inosine 5-monophosphate, and guanosine 5-monophosphate in aqueous solution. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 53, n. 4, p. 1156–1159, 1988.

MCCMAHON, J. A.; ZAWOROTKO, M. J.; REMENAR, J. F. Polymorphism in butylated hydroxy anisole (BHA). **Chemical Communications**, Cambridge, p. 278–279, 2004.

MEDINA, D. A. V.; FERREIRA, A. P. G.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal investigation on polymorphism in sodium saccharine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 117, n. 1, p. 361–367, 2014.

MENG, J.; HUI, Z.; EVANS, D. G.; XUE, D. Study on the supramolecular structure of sorbic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxides and its thermal decomposition. **Chinese Science Bulletin**, Pequim, v. 50, n. 22, p. 2575–2581, 2005.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry**. 3rd. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

NUNES, R. S.; CAVALHEIRO, É. T. G. Thermal behavior of glutamic acid and its sodium, lithium and ammonium salts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 87, n. 3, p. 627–630, 2007.

O'CONNELL, C. A.; DOLLIMORE, D. A study of the decomposition of calcium propionate, using simultaneous TG-DTA. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 357–358, p. 79–87, 2000.

OGAWA, M.; SAKAGUCHI, T. Studies on the metal-nucleotides complexes .IV. studies on the isolated metal-inosinic acid(5'-IMP) complexes by infrared absorption spectra. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, Tokio, v. 19, n. 8, p. 1650–1655, 1971.

PERRENOT, B.; WIDMANN, G. Polymorphism by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 234, p. 31–39, 1994.

PINTO, B. V.; FERREIRA, A. P. G.; CAVALHEIRO, E. T. G. A mechanism proposal for fluoxetine thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 130, n. 3, p. 1553–1559, 2017.

POLÔNIO, M. L. T.; PERES, F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde : desafios para a saúde pública brasileira. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 8, p. 1653–1666, 2009.

RAJA, R.; SESHADRI, S.; GNANASAMBANDAN, T.; SARAVANAN, R. R. Crystal growth and properties of NLO optical crystal - Butylated Hydroxy Toluene (BHT).

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam, v. 138, p. 13–20, 2015.

RANDHAWA, S.; BAHNA, S. L. Hypersensitivity reactions to food additives. **Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology**, Philadelphia, v. 9, p. 278–283, 2009.

REDA, S. Y. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 475–480, 2011.

REINECCIUS, G. **Flavour chemistry and technology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

RISTIĆ, I. S.; BARTA HOLLÓ, B.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J.; MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI, K.; CAKIĆ, S.; SZILÁGYI, I. M.; POKOL, G. Synthesis of novel metal-containing epoxy polymers and their structural characterization by means of FT-IR and coupled TG/MS measurements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 119, n. 2, p. 1011–1021, 2015.

SANHUEZA, J.; NIETO, S.; VALENZUELA, A. Thermal stability of some commercial synthetic antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Urbana, v. 77, n. 9, p. 933–936, 2000.

SHEN, L.; ALEXANDER, K. S. A thermal analysis study of long chain fatty acids. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 340–341, p. 271–278, 1999.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; ARYA, S. S. Chemistry of sorbates—a basic perspective. **Food Reviews International**, New York, v. 10, n. 1, p. 71–91, 1994.

TODELO, M. INTERPRETING DSC curves. Part 1: dynamic measurements contents. UserCom. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 2000. Disponível em: https://www.academia.edu/9377749/Interpreting_DSC_curves_Part_1_Dynamic_measurements_Contents. Acesso em 5 dez. 2018.

UNITED STATES. National Library of Medicine. Toxnet. Bethesda, 2018. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Acesso em: 5 dez. 2018.

VLASE, T.; VLASE, G.; DOCA, N. Thermal stability of food additives of glutamate and benzoate type. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 80, n. 2, p. 425–428, 2005.

VLASE, T.; VLASE, G.; MODRA, D.; DOCA, N. Thermal behaviour of some industrial and food dyes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 88, n. 2, p. 389–393, 2007.

WANG, G.; HARRISON, I. R. Polymer melting: heating rate effects on DSC melting peaks. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 231, p. 203–213, 1994.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

WIEDEMANN, H. G.; FELDER-CASAGRANDE, S. Thermomicroscopy. *In*: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam Elsevier, 1998. p. 473–496.

WILSON, B. G.; BAHNA, S. L. Adverse reactions to food additives. **Annals of Allergy, Asthma and Immunology**, New York, v. 95, p. 499–507, 2005.

XIE, W.; PAN, W. P. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 65, p. 669–685, 2001.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Oxford, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

APÊNDICE A

Espectros na região do infravermelho para o (a) IMP, IMP-2Li, IMP-2Na IMP-2K e (b) IMP-Mg, IMP-Ca, IMP-Sr e IMP-Ba.

APÊNDICE B

Curvas TG-DTA-MS obtidas em um módulo TG/DSC Mettler-Toledo (Mettler-Toledo GmbH, Suíça) acoplado com um espectrômetro de massas quadruplo Star (Pfeiffer) estão apresentadas nesse Apêndice.

Curvas TG-DTA-MS para o H-Sor:

Curvas TG-DTA-MS para o Ca-Sor:

Curvas TG-DTA-MS para o K-Sor:

APÊNDICE C

Agosto de 2018 – Janeiro de 2019: Período de doutorado sanduíche em *Budapest University of Technology and Economics*, Budapeste, Hungria, sob orientação do Professor Dr. Imre Miklós Szilágyi, pelo Programa Institucional de Doutorado-sanduíche no Exterior (PDSE-CAPEs).

PUBLICAÇÕES

1. **DE JESUS, J.H.F.**; FERREIRA, A.P.G.; CAVALHEIRO, E.T.G. *Thermal behavior of inosine 5'-monophosphate in acidic form and as alkali and alkaline earth salts*. FOOD CHEMISTRY, v. 258, p. 199-205, 2018.
2. CICILIATI, MARIANI A.; **DE JESUS, JANY H.F.**; CAVALHEIRO, ÉDER T.G. *Investigation of the thermal behavior of Labetalol*. THERMOCHIMICA ACTA, v. 668, p. 33-39, 2018.
3. **DE JESUS, J. H. F.**; SOUZA, M. S.; ELLENA, J. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Thermal Behavior of Inosine 5'-Monophosphate Complexes with Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Cadmium(II) Cations*. THERMOCHIMICA ACTA, v 680, 2019.

ARTIGOS EM FASE DE PREPARO/SUBMETIDOS

1. **DE JESUS, J. H. F.**; SZILÁGYI, I. M.; REGDON Jr, G.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal Behavior of Food Preservative Sorbic Acid and its Derivates.
2. **DE JESUS, J. H. F.**; FERREIRA, A. P. G.; SZILÁGYI, I. M.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal Behavior and Polymorphism of Some Food Antioxidants.
3. **DE JESUS, J. H. F.**; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal Behavior and Polymorphism of some gallates.

CAPÍTULOS DE LIVRO

1. ARAÚJO, BRUNO R.; **De JESUS, J. H. F.**; SILVA, E. M. S. ESTUDO DE CASO: DO COCO EU QUERO A CASCA. In: Salete Linhares Queiroz; Daniela Marques Alexandrino. (Org.). ESTUDOS DE CASOS PARA O ENSINO DE QUÍMICA. 1ed.Curitiba: CRV, 2018, v. 2, p. 57-68.

PRÊMIOS

1. JTACC Travel Grant (provido pelo *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*) no JTACC+V4: *2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference*, em junho de 2019 em Budapeste, Hungria.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS, CONGRESSOS, EXPOSIÇÕES E FEIRAS

1. IX Simpósio de Análise Térmica (2019)
2. *10th International Engineering Symposium at Bánki* (2018).
3. XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (2018).
4. *1st Journal of thermal analysis and calorimetry conference e V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference*. (2017).
5. *46th World Chemistry Congress*, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, e *IUPAC 49th General Assembly*. (2017).
6. VIII Simpósio de Análise Térmica (2017).
7. XXXVII Escola de Verão em Química. (2017).

ATIVIDADES DE DOCÊNCIA

1. 2018–2018 Estagiário PAE (Voluntário), Instituto de Química de São Carlos - USP, IQSC - USP, Brasil. Vínculo: Voluntário, Enquadramento Funcional: Estagiário PAE (Voluntário), Carga horária: 6. Estágio do programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto à disciplina SQM0411 - Análises Quantitativas (Prática).
2. 2017–2017 Estagiário PAE (Bolsista), Instituto de Química de São Carlos - USP, IQSC - USP, Brasil. Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Estagiário PAE, Carga horária: 6. Estágio do programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto à disciplina SQM0484 - Princípios de Química de Soluções.
3. 2017–2017 Estagiário PAE (Bolsista), Instituto de Química de São Carlos - USP, IQSC - USP, Brasil. Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Estagiário PAE, Carga horária: 6. Estágio do programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto à disciplina SQM0484 - Laboratório de Química Analítica Qualitativa.

ANEXO A

Difratogramas reportados na literatura para os materiais estudados neste texto.

Difratograma para o H-Sor. Fonte: Base de dados (CCDC *number* 1206459).

Difratograma para o BHA. Fonte: Base de dados (CCDC *number* 220678).

Difratograma para o BHA. Fonte: Base de dados (CCDC *number* 220677).

Difratograma para o BHT. Fonte: Base de dados (MDI Jade 5.0) PDF#24-1580.

Difratograma para o BHT. Fonte: Base de dados (CCDC *number* 1209914).

Difratograma para o BHT. Fonte: Base de dados (CCDC *number* 1209915).

Difratograma para o GP (a) forma I e (b) forma II. Fonte: Gálico et al, 2015.

Difratograma para o GP (a) amostra comercial e (b) recristalizada em acetona. Fonte: Gálico et al, 2017.