

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

RAQUEL DA SILVA

ESTUDO TERMOANALÍTICO DE ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

Data do Depósito do Trabalho na SPG: 06/08/2008

Data do Depósito: seis de agosto de dois mil e oito

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RAQUEL DA SILVA

**ESTUDO TERMOANALÍTICO DE ÉSTER DE
SORBITAN ETOXILADO**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química Analítica)*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2008

Raquel da Silva

ESTUDO TERMOANALÍTICO DE ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química Analítica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

**Ao meu marido e aos meus
pais pelo apoio, carinho e
compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Jivaldo do Rosário Matos, por sua orientação, amizade e dedicação na elaboração deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Lucildes Pita Mercuri pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito: Luís, Florípes, Marco, Carol e principalmente à Nara minha amiga e companheira de todas as horas.

À Oxiteno, em especial ao André, por permitir a realização deste trabalho e por todo apoio e compreensão a mim dispensados.

Aos meus amigos Elvira e Sérgio pelas noites de estudo.

Aos amigos do Laboratório Analítico: Evandro, Mirian e Gilberto por compreenderem os momentos de ausência, ao Vagner e ao Fernando pelo apoio nas análises de infravermelho, ao Marcos e a Gláucia pelo apoio na realização dos ensaios finais de análise térmica e a todos os outros pelo apoio e incentivo.

À Roberta e à Alexandra do laboratório de alimentos pelo preparo das amostras e pela análise de estabilidade em béquer.

Agradeço também a Heliara que sempre me incentivou mostrando a importância da ampliação do conhecimento acadêmico.

E finalmente ao Wilson, meu marido, amigo e companheiro que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos difíceis.

Obrigada a todos!

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve ... A vida é muita para ser insignificante.”

Charles Chaplin

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

“O homem erudito é um descobridor de fato que já existem – mas o homem sábio é um criador de valores que não existem e que ele faz existir.”

Albert Einstein

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

	PÁG.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	x
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.2.1. GERAL	2
1.2.2. ESPECÍFICOS	2
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1. ÉSTER DE SORBITAN	3
2.2. OXIDAÇÃO DE ÉSTERES DE SORBITAN	5
2.2.1. A FORMAÇÃO DE PERÓXIDO E DECOMPOSIÇÃO EM POLISORBATO 80 (MONOLEATO DE SORBITAN)	6
2.3. ANTIOXIDANTES	9
2.4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19
2.4.1. ANÁLISE TÉRMICA	19
2.4.2. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	23
2.4.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	27
2.4.3.1. DSC DE FLUXO DE CALOR	27
2.4.3.2. DSC DE COMPENSAÇÃO DE POTÊNCIA	28
2.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. PRODUTOS	35
3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS	35
3.3. ESTUDO TERMOANALÍTICO	39
3.3.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	39
3.3.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	40
3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	41

3.5.	MEDIDAS DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ	41
3.6.	ACOPLAMENTO TG/IR	41
3.7.	TESTE DE ESTABILIDADE EM BÉQUER	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1.	ASPECTOS GERAIS	43
4.2.	ESTUDO PRELIMINAR	44
4.3.	AVALIAÇÃO DO PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A E NO COMPOSTO MINERAL B	58
4.4.	AVALIAÇÃO DO PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES	69
4.4.1.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A NA PRESENÇA DE BHA	69
4.4.2.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A NA PRESENÇA DE ÁCIDO ASCÓRBICO	71
4.4.3.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A NA PRESENÇA DE TOCOFEROL	72
4.4.4.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL A NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO	73
4.5.	AVALIAÇÃO DO PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL B VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES	75
4.5.1.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL B NA PRESENÇA DE BHA	75
4.5.2.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL B NA PRESENÇA DE ÁCIDO ASCÓRBICO	76
4.5.3.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL B NA PRESENÇA DE TOCOFEROL	77
4.5.4.	PRODUTO ADSORVIDO NO COMPOSTO MINERAL B NA PRESENÇA DE ÁCIDO CÍTRICO	78
4.6.	ESTUDO ISOTÉRMICO	81
4.6.1.	ESTUDO ISOTÉRMICO AMOSTRA ESECMA	81
4.6.2.	ESTUDO ISOTÉRMICO AMOSTRA ABHAC1	83
4.6.3.	ESTUDO ISOTÉRMICO AMOSTRA ABHAC2	85
4.6.4.	ESTUDO ISOTÉRMICO AMOSTRA AAC2	87
4.7.	AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CALOR LIBERADO DURANTE O PROCESSO DE AQUECIMENTO	90

4.8.	AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	91
4.9.	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ	93
4.10.	ACOPLAMENTO TG-IR	94
4.11.	TESTE DE ESTABILIDADE EM BÉQUER	97
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
6.	SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES.....	102
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
	SÚMULA CURRICULAR.....	107

RESUMO

Da Silva, R., **Estudo Termoanalítico de Éster de Sorbitan Etoxilado**. 2008. 110p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O éster de sorbitan etoxilado (ESE) é obtido por meio de duas reações consecutivas. Na primeira reação, ácidos graxos são esterificados com sorbitol, gerando os ésteres de sorbitan, podendo ser utilizados nesta reação diferentes tipos de ácidos graxos, de diversas origens, produzindo ésteres com diferentes características. Em seguida, estes ésteres são modificados pela adição de óxido de eteno, obtendo-se então os ésteres de sorbitan etoxilados. Esses ésteres constituem um grupo de tensoativos não-iônicos com ampla aplicação em cosméticos, detergentes, produtos farmacêuticos, formulações agroquímicas e alimentos. Para determinadas aplicações, o produto líquido é convertido para a forma sólida a partir da adsorção em composto mineral. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento térmico do produto sólido, empregando-se as técnicas termoanalíticas. Os ensaios TG e DSC mostraram que o composto mineral catalisa a decomposição térmica do produto diminuindo seu tempo de vida útil. Os espectros no infravermelho dos voláteis liberados durante o processo térmico indicaram a formação de aldeídos e/ou ácidos carboxílicos como produtos da oxidação. Alguns antioxidantes foram testados e o BHA apresentou melhor desempenho. Observou-se que, mesmo com a adição de antioxidantes, o processo de auto-aquecimento do ESE em composto mineral não é inibido totalmente e isso torna recomendável estocar o material em local apropriado e em embalagens pequenas. Também se sugere embalar o produto sob pressão reduzida ou empregando atmosfera inerte, por exemplo, nitrogênio.

Palavras-chave: éster de sorbitan, polisorbato, análise térmica

ABSTRACT

Da Silva, R., Thermo analytical Study of Ethoxylated Sorbitan Ester. 2008. 110p.

Master Thesis – Graduate Program in Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The ethoxylated sorbitan ester is produced by two consecutive reactions. In the first reaction, fatty acids are esterified with sorbitol producing sorbitan esters; different types of fatty acids from various sources can be used, producing ester with different characteristics. Afterwards these esters are modified by the addition of ethylene oxide, resulting in the ethoxylated sorbitan esters. These esters are a group of nonionic surfactants with wide application in cosmetics, detergents, pharmaceuticals, agrochemical formulations and food. For certain applications the liquid product is converted into the solid state by adsorption in mineral compound. This study aimed to evaluate the thermal behavior of the product in the solid form using the thermalanalytical techniques. TG and DSC experiments have demonstrated that the mineral compound catalyzes the thermal decomposition of the product, reducing its shelf life. The infrared spectra of the volatile released during the thermal process indicated the formation of aldehydes and/or carboxylic acids as oxidation products. Some antioxidants were tested and BHA showed the best performance. It was observed, however, that even with the addition of antioxidants the process of self-heating of ESE in mineral compound is not completely inhibited and this makes it advisable to store the material in an appropriate area and in smaller packages. It also suggests packing the product under reduced pressure or using inert atmosphere as nitrogen, for example.

Key-words: sorbitan ester, polysorbate, thermal analysis

LISTA DE FIGURAS

	PÁG.
Figura 2.1.	Obtenção dos ésteres de sorbitan 3
Figura 2.2.	Obtenção do éster de sorbitan etoxilado 5
Figura 2.3.	Fórmula estrutural do BHT 13
Figura 2.4.	Fórmula estrutural do BHA 14
Figura 2.5.	Fórmula estrutural do ácido ascórbico 14
Figura 2.6.	Fórmula estrutural do α -tocoferol 15
Figura 2.7.	Fórmula estrutural do ácido cítrico 16
Figura 2.8.	Esquema de um analisador térmico moderno 21
Figura 2.9.	Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por Análise Térmica 22
Figura 2.10.	Estudos que podem ser desenvolvidos por Análise Térmica 23
Figura 2.11.	Demonstração dos perfis das curvas TG: a)TG isotérmica; b)TG quase-isotérmica; c) TG dinâmica ou convencional 25
Figura 2.12.	Curva TG (tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa 26
Figura 2.13.	Célula de DSC 28
Figura 2.14.	Apresentação de uma curva DSC 31
Figura 4.1.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESE 45
Figura 4.2.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECM 46
Figura 4.3	Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESE e ESECM 47
Figura 4.4.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECM BHT 48
Figura 4.5.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECM TCF 48
Figura 4.6.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECM AC 49
Figura 4.7.	Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min dos produtos: a)ESECM BHT;

	b) ESECMAC; c) ESECM; d) ESECMTCF	49
Figura 4.8.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECMAA	51
Figura 4.9.	Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min dos produtos: a)ESECMBHT; b)ESECMAC; c) ESECMAA; d) ESECM; e) ESECMTCF	51
Figura 4.10.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min do produto ESECMH ₂ O	52
Figura 4.11.	Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min dos produtos: ESECMH ₂ O e ESECM	53
Figura 4.12.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min do produto CM	53
Figura 4.13.	Sobreposição das curvas DSC isotérmicas – amostra ESECM	56
Figura 4.14.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas DSC obtidas sob condições isotérmicas para a amostra ESECM	56
Figura 4.15.	Sobreposição das curvas DSC isotérmicas – amostra ESECMAA	57
Figura 4.16.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas DSC obtidas sob condições isotérmicas para a amostra ESECMAA	57
Figura 4.17.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ESECMA	60
Figura 4.18.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ESECMB	60
Figura 4.19.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHTc1	61
Figura 4.20.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHTc1	62
Figura 4.21.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc1	63
Figura 4.22.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc1	63
Figura 4.23.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAAc1	64

Figura 4.24.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BAAc1	65
Figura 4.25.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc1	66
Figura 4.26.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc1	66
Figura 4.27.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc1	67
Figura 4.28.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BACc1	67
Figura 4.29.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc2 – Replicatas 1 e 2	70
Figura 4.30.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc3 – Replicatas 1 e 2	70
Figura 4.31.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAAc2 – Replicatas 1 e 2	71
Figura 4.32.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAAc3 – Replicatas 1 e 2	71
Figura 4.33.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc2 – Replicatas 1 e 2	72
Figura 4.34.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc3 – Replicatas 1 e 2	72
Figura 4.35.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc2 – Replicatas 1 e 2	73
Figura 4.36.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc3 – Replicatas 1 e 2	73
Figura 4.37.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc2 – Replicatas 1 e 2	75
Figura 4.38.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc3 – Replicatas 1 e 2	75
Figura 4.39.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BAAc2 – Replicatas 1 e 2	76
Figura 4.40.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de	

	10°C/min da BAAc3 – Replicatas 1 e 2	76
Figura 4.41.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc2 – Replicatas 1 e 2	77
Figura 4.42.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc3 – Replicatas 1 e 2	77
Figura 4.43.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BACc2 – Replicatas 1 e 2	78
Figura 4.44.	Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BACc3 – Replicatas 1 e 2	78
Figura 4.45.	Curvas TG – isotérmicas – nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130°C da amostra ESECMA	82
Figura 4.46.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ESECMA	82
Figura 4.47.	Curvas TG/DTA isotérmicas nas temperaturas de 190, 180, 170 e 160°C da amostra ABHAc1	84
Figura 4.48.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ABHAc1	84
Figura 4.49.	Curvas TG/DTA isotérmicas nas temperaturas de 190, 180, 170 e 160°C da amostra ABHAc2	86
Figura 4.50.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ABHAc2	86
Figura 4.51.	Curvas DSC – isoterma – respectivamente 124, 127, 129 e 132°C	88
Figura 4.52.	Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a AACc2	89
Figura 4.53.	Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras ESECMA, ABHAc2 e AACc2	90
Figura 4.54.	Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras ESE, ESECMA e ESECMA* (após um ano de estocagem)	92
Figura 4.55.	Espectro no infravermelho da amostra ESECMA no ponto de máxima oxidação	93
Figura 4.56.	Variação do índice de acidez ao longo de doze meses	94
Figura 4.57.	Curva TG obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra ESE no experimento TG/IR	95

Figura 4.58.	Espectros no infravermelho dos voláteis gerados nos experimentos TG/IR após 3 e 20 minutos de aquecimento da amostra ESE	95
Figura 4.59.	Curva TG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESECMA durante o acoplamento com o infravermelho	96
Figura 4.60.	Espectros no infravermelho dos voláteis gerados nos experimentos TG/IR após 8, 18 e 35 minutos de aquecimento da amostra ESECMA	96
Figura 4.61.	Gráfico da temperatura medida para as amostras ESE, ESECMA, ESECMA sob N ₂ e ABHAc2 vs tempo de exposição.	99

LISTA DE TABELAS

	PÁG.
Tabela 3.1. Relação de matérias-primas utilizadas	35
Tabela 3.2. Composição das amostras preliminares	36
Tabela 3.3. Descrição dos códigos atribuídos às amostras	36
Tabela 3.4. Composição das amostras estudadas do Éster de Sorbitan Etoxilado (ESE)	37
Tabela 3.5. Descrição dos códigos atribuídos às amostras	38
Tabela 3.6. Condições Experimentais para DSC e TG Dinâmica	41
Tabela 4.1. Dados extraídos das curvas TG/DTG	54
Tabela 4.2. Dados extraídos das curvas DSC para a etapa de oxidação das amostras	54
Tabela 4.3. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECM	56
Tabela 4.4. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECMAA	57
Tabela 4.5. Resultados das curvas TG	68
Tabela 4.6. Amostras de ESE avaliando variação de massa (Δm) e faixas de temperatura do evento em amostras com diferentes quantidades de antioxidantes e com CM-A – Resultados de TG em duplicata – Curvas Dinâmicas	74
Tabela 4.7. Amostras de ESE avaliando variação de massa (Δm) e faixas de temperatura do evento em amostras com diferentes quantidades de antioxidantes e com CM-B – Resultados de TG em duplicata – Curvas Dinâmicas	79
Tabela 4.8. Tabela com os valores de $\% \Delta m_2$ e de T_i obtidos por TG para a amostra de ESE adsorvida no composto mineral A e B com diferentes quantidades de antioxidantes	80
Tabela 4.9. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ESECMA	81
Tabela 4.10. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECMA	82
Tabela 4.11. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ABHAc1	83
Tabela 4.12. Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius para a amostra ABHAc1	84
Tabela 4.13. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ABHAc2	85
Tabela 4.14. Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius para a amostra ABHAc2	86

Tabela 4.15.	Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra AACc2	87
Tabela 4.16.	Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius para a amostra AACc2	89
Tabela 4.17.	Bandas observadas [número de onda (cm^{-1})] no espectro de absorção na região do infravermelho	92
Tabela 4.18.	Bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra ESECMA no ponto de oxidação	93
Tabela 4.19.	Medições da variação de temperatura sofrida pela amostra submetida a uma temperatura de 140°C	98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AMOSTRAS E MATÉRIAS-PRIMAS

AAAC1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,96%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

AAAC2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,56%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

AAAC3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,31%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

AACc1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 1,28%
DE ÁCIDO CÍTRICO

AACc2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,66%
DE ÁCIDO CÍTRICO

AACc3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,33%
DE ÁCIDO CÍTRICO

ABHAc1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,67%
DE BHA

ABHAc2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,24%
DE BHA

ABHAc3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,12%
DE BHA

ABHTc1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,67%
DE BHT

ATCFc1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 2,19%
DE TOCOFEROL

ATCFc2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 1,88%
DE TOCOFEROL

ATCFc3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A COM 0,95%
DE TOCOFEROL

BAAC1 - ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,96%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

BAAC2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,56%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

BAAC3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,31%
DE ÁCIDO ASCÓRBICO

BACc1 - ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 1,28%
DE ÁCIDO CÍTRICO

BACc2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,66%
DE ÁCIDO CÍTRICO

BACc3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,33%
DE ÁCIDO CÍTRICO

BBHAC1 - ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,67%
DE BHA

BBHAC2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,24%
DE BHA

BBHAC3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,12%
DE BHA

BBHTc1 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,67%
DE BHT

BHA – BUTIL HIDROXIANISOL

BHT – BUTIL HIDROXITOLUENO

BTCFc1 - ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 2,19%

DE TOCOFEROL

BTCFc2 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 1,88%

DE TOCOFEROL

BTCFc3 – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B COM 0,95%

DE TOCOFEROL

CM – COMPOSTO MINERAL

ESE – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO

ESECM – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL

ESECMA – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A

ESECMAA – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A E COM
ADIÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

ESECMAC – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A E COM
ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO

ESECMB – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL B

ESECMBHT – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A E COM
ADIÇÃO DE BUTIL HIDROXITOLUENO (BHT)

ESECMH₂O – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A E COM
ADIÇÃO DE ÁGUA

ESECMTCF – ÉSTER DE SORBITAN ETOXILADO ADSORVIDO EM COMPOSTO MINERAL A E COM
ADIÇÃO DE TOCOFEROL

PG – PROPIL-GALATO

TBHQ – TERC-BUTIL-HIDROQUINONA

TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS E ANALÍTICAS

DSC – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

DTG – TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA

FTIR – INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

HLB – BALANÇO HIDRÓFILO – LIPÓFILO (HYDROPHILE LYPOPHILE BALANCE)

IR – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

TA – ANÁLISE TÉRMICA

TG – TERMOGRAVIMETRIA

UV-VIS – ESPECTROFOTÔMETRIA ULTRAVIOLETA – VISÍVEL

TG/IR – ANÁLISE TÉRMICA ACOPLADA A INFRAVERMELHO

INSTITUIÇÕES

ABRATEC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA

ICTAC – INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

IQ – INSTITUTO DE QUÍMICA

LATIG – LABORATÓRIO DE ANÁLISE TÉRMICA DR. IVO GIOLITO

USP – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Os ésteres de sorbitan etoxilados, comumente denominados polisorbatos, são obtidos através de duas reações consecutivas. Na primeira reação, ácidos graxos são esterificados com o sorbitol, gerando os ésteres de sorbitan, podendo ser utilizados nesta reação diferentes tipos de ácidos graxos, de diversas origens, produzindo ésteres com diferentes características. Em uma segunda reação, os ésteres de sorbitan são modificados pela adição de óxido de etileno, obtendo-se então os ésteres de sorbitan etoxilados (SCHICK, 1998; SLADE, 1998; TADROS, 2005).

Os ésteres de sorbitan etoxilados constituem um grupo de tensoativos não iônicos com ampla aplicação em cosméticos, detergentes, produtos farmacêuticos, formulações agroquímicas e alimentos (FRISON, SPORNS, 2001).

Na busca realizada na literatura, não foram encontrados relatos que descrevessem as reações que ocorrem durante o processo de aquecimento dos ésteres de sorbitan etoxilados. Este fato tem despertado o interesse dos pesquisadores para ampliar o conhecimento no assunto, assim como estimar o tempo de vida deste produto quando submetido a temperaturas adversas. O desenvolvimento de técnicas para o entendimento das reações que ocorrem e o tempo de vida deste produto será de suma importância, pois nos mostrará dados que permitirão determinar as condições adequadas de manuseio, estocagem e aplicação do produto.

Devido ao escasso conhecimento sobre o assunto, buscou-se empregar as técnicas termoanalíticas Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para avaliar a estabilidade térmica de um dos ésteres de sorbitan etoxilados, o monooleato de sorbitan ou polisorbato 80, as etapas envolvidas na decomposição térmica e a forma como ocorre esse processo de decomposição. Estas técnicas

são as mais adequadas para essa finalidade, visto que são aplicadas a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos, além de permitir a aquisição de dados de forma rápida e eficiente.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

Estudar por análise térmica o processo de decomposição térmica do éster de sorbitan etoxilado mais especificamente do monooleato de sorbitan.

1.2.2. Específicos

Como objetivos específicos buscou-se:

- Avaliar o comportamento do éster de sorbitan etoxilado durante o aquecimento;
- Utilizar termogravimetria (TG) para avaliar ganhos e perdas de massa;
- Utilizar a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliar o calor envolvido no processo de decomposição térmica;
- Empregar diferentes técnicas analíticas para avaliar os compostos formados durante o processo de aquecimento;
- Estudar a cinética de decomposição térmica que possibilite estimar o tempo de vida do éster de sorbitan (monooleato de sorbitan) isoladamente e na presença de alguns antioxidantes.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Éster de Sorbitan

Logo após a Primeira Guerra Mundial, cientistas da Companhia Atlas Powder iniciaram a procura por um substituto para o fulminato de mercúrio, um detonador bastante caro importado da Europa. Eles produziram um material, o hexanittrato de manitol, que era um substituto adequado. A rota mais conveniente para a obtenção do manitol era a inversão e hidrogenação da sacarose, processo que gerava misturas equimolares de manitol e sorbitol. Na ocasião, cientistas foram convocados a encontrar usos para o subproduto devido à grande quantidade gerada. A similaridade do sorbitol com o glicerol era óbvia e assim um programa de trabalho foi instituído para investigar o potencial dos ésteres de sorbitol como emulsificantes, cuja atuação poderia ser similar à dos ésteres de glicerila (CHISLETT, WALFORD, 1976; BERTHOD, TOMER, DORSEY, 2001).

A partir da reação do sorbitol com vários ácidos graxos naturais são produzidos os ésteres de sorbitol. O estudo da reação demonstrou que o sorbitol, durante o processo, perde uma molécula de água, gerando o 1,4-sorbitan, que reage com os ácidos graxos para produzir os ésteres de sorbitan (Figura 2.1).

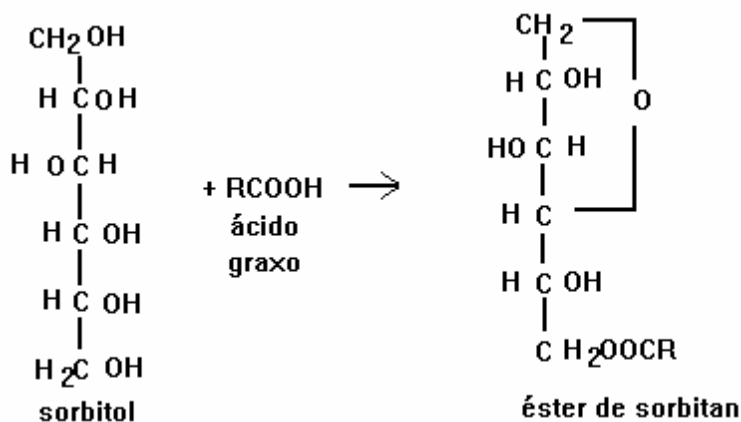


Figura 2.1. Obtenção dos ésteres de sorbitan (Fonte: TADROS, 2005)

Quando sorbitol e ácido esteárico são aquecidos na presença de um catalisador, ocorrem duas reações – desidratação do sorbitol, que leva a ciclização da molécula (formação do anel sorbitan), e esterificação da hidroxila primária pelo ácido. O monoestearato de sorbitan (polisorbato 60) resultante é solúvel em óleo, com um valor de HLB (balanço hidrofílico/lipofílico) baixo, e é o único éster de sorbitan atualmente permitido para uso em alimentos nos Estados Unidos. Outros ésteres de sorbitan de menor importância são o monooleato de sorbitan (polisorbato 80) e o triestearato de sorbitan (polisorbato 65) (STAUFFER, 1990; SMIDRKAL, CERVENKOVA, FILIP, 2004).

A estrutura dos ésteres de sorbitan apresenta um balanço na molécula entre os grupos lipofílicos derivados dos ácidos graxos e os grupos hidrofílicos derivados das hidroxilas remanescentes da molécula original de sorbitol. A anidrização do sorbitol promove um benefício adicional pela melhora do balanço entre estas duas propriedades (CHISLETT, WALFORD, 1976; BERTHOD, TOMER, DORSEY, 2001).

Estes ésteres apresentam propriedades hidrofílicas ligeiramente superiores aos monoglicéridios, porque contêm cinco grupos hidroxilas livres ao invés de apenas dois. Seu caráter hidrofílico pode ser aumentado pela reação com óxido de etileno, gerando os produtos denominados polisorbatos (PYLER, 1988).

Pela reação dos ésteres de sorbitan com óxido de eteno, são obtidos os ésteres de sorbitan etoxilados, comumente chamados *polisorbatos*. O óxido de etileno reage com o hidrogênio ativo nos grupos hidroxilas residuais, formando longas cadeias de polioxietileno (Figura 2.2).

Os ésteres de sorbitan etoxilados constituem um grupo de tensoativos não iônicos com ampla aplicação em cosméticos, detergentes, produtos farmacêuticos, formulações agroquímicas e alimentos (FRISSON, SPORNS, 2001; BERTHOD, TOMER, DORSEY, 2001; BORREGO, SICILIA, BENDITO, 1999).

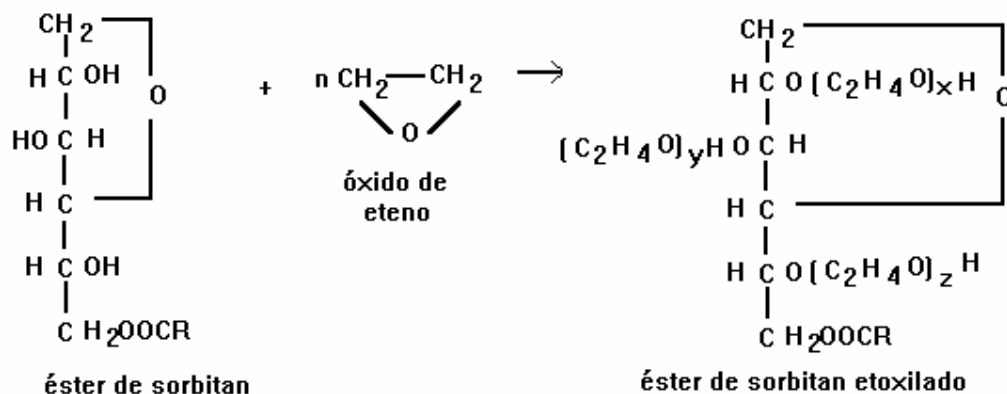


Figura 2.2. Obtenção do éster de sorbitan etoxilado (TADROS, 2005)

2.2. Oxidação de Ésteres de Sorbitan

A auto-oxidação é um processo lento que se inicia através da formação de radicais e ocorre através de reações em cadeia em três estágios: iniciação, propagação e terminação. Durante o processo de iniciação, formam-se radicais alquila que, ao reagirem com moléculas de oxigênio, formam radicais hidroperóxidos e peróxidos durante a fase de propagação. A terminação ocorre através da associação de dois radicais para formar um composto estável (DONBROW, AZAZ, PILLERSDORF, 1978; WILLIAMS, CUVELIER, BERSSET, 1995; HAN, KIM, KWON, 1997).

Há certa preocupação no uso de polisorbatos em preparações industriais uma vez que eles apresentam baixos níveis de peróxidos residuais, que podem se acumular durante a estocagem e causar imediato e/ou longo prejuízo aos ingredientes ativos.

AZEREDO, FARIA, SILVA, 2004, relataram que surfatantes com cadeias alquila polioxietilênicas, tais como polisorbatos, sofrem a auto-oxidação com subsequente degradação da cadeia encurtada. A auto-oxidação se inicia com a decomposição por catálise metálica e/ou induzida por luz, da cadeia alquila de polioxietileno e/ou de peróxidos (estágio

inicial), propaga-se com o consumo de oxigênio e formação de derivados hidroperoxidados, e finaliza-se com a colisão entre os radicais. Os resultados da auto-oxidação incluem não somente a formação de peróxidos na cadeia polioxietilênica da molécula, mas também altera as propriedades físico-químicas do surfatante tais como, redução do ponto de névoa, pH, tensão superficial devido à formação de produtos secundários.

2.2.1. A formação do peróxido e decomposição em polisorbato 80 (monooleato de sorbtitan)

Não há na literatura muitos relatos da formação de peróxido em polisorbato puro durante a estocagem. HA, WANG, WANG, 2002, analisaram a formação do peróxido em polisorbato 80 puro em atmosfera de ar ou nitrogênio. Para acelerar a formação do peróxido, amostras estáveis foram incubadas a temperaturas de 40, 50 ou 60°C e na ausência de luz. O índice inicial de peróxido em polisorbato foi de 0,16 meq. Sob atmosfera de ar, a formação dos peróxidos foi acelerada durante a incubação e alcançou índices de 15, 25 e 36 meq, respectivamente. Cabe ressaltar que a concentração de peróxidos atingiu seu valor máximo após duas semanas de incubação nas temperaturas de 60 e 50°C, enquanto a 40°C, foram necessárias quatro semanas. Incubações mais demoradas causaram uma queda gradual na concentração de peróxido em todas as temperaturas, formando curvas bem delineadas com o tempo.

Em contraste, a formação de peróxidos em atmosfera de nitrogênio foi desprezível. De fato, o nível de peróxido declinou levemente nas primeiras semanas, especialmente a 60°C e depois de quatro semanas, o nível de peróxido começou a subir. O pequeno aumento poderia ser atribuído a traços de quantidades de oxigênio que estava presente no nitrogênio e/ou permeou através da borracha de vedação com o tempo. O nitrogênio tinha uma pureza de 99,99% e a quantidade de oxigênio residual seria de aproximadamente 5 mmol, assumindo

que a impureza do gás tinha 20% de oxigênio. Os resultados acima sugerem que o oxigênio no ar é a principal causa da formação de peróxido em polisorbato 80 e ao se remover o oxigênio à formação do peróxido pode ser inibida completamente durante a estocagem de longo tempo.

Como o polisorbato 80 é, geralmente, usado a partir de uma solução estoque concentrada, HA, WANG, WANG, 2002, prepararam uma solução aquosa a 20% de polisorbato e examinaram a formação de peróxido nesta solução sob condições de incubação similares a do polisorbato 80 puro. Várias diferenças foram observadas. Inicialmente, a transformação de peróxidos em solução 20% em polisorbato 80 sob atmosfera de ar foi mais rápida, e os peróxidos atingiram uma concentração mais elevada (aproximadamente 10 vezes) em comparação às amostras de polisorbato 80 puros. Por último, a solução a 20 % (com um índice inicial de peróxido de 0,044 meq) sob atmosfera de nitrogênio mostrou uma tendência gradual ascendente no índice de peróxido, mas permaneceu abaixo de 0,4 meq no decorrer do estudo. O pequeno aumento no peróxido sob atmosfera de nitrogênio pode ter feito com que o oxigênio residual se dissolvesse em solução de polisorbato 80. De novo, estes resultados mostram que a formação de peróxido em soluções de polisorbato 80 pode ser efetivamente inibida pela remoção do oxigênio, sob pressão reduzida e no escuro a 40 ou 60°C. Foi escolhida condição de pressão reduzida ao invés de nitrogênio porque eles queriam reduzir o oxigênio residual nas amostras ao mínimo para inibir qualquer formação de peróxido. A solução de polisorbato 80 a 20% tinha sido envelhecida/endurecida e continha um nível de peróxido inicial de 1 meq. Sob incubação, o nível de peróxido caiu em ambas as temperaturas. Entretanto, o declínio foi muito mais rápido em 60 do que a 40°C, e um tempo de retardo significativo foi observado a 40°C, além do mais nenhuma queda significativa foi observada depois da quarta semana, sugerindo que os peróxidos abaixo de certo nível permanecem estáveis à baixa temperatura. A significativa taxa de decomposição dos peróxidos a altas

temperaturas pode explicar o porquê de um nível mais baixo de peróxidos acumulados durante a incubação à alta temperatura para ambos.

Durante a incubação em temperaturas elevadas, ambos (polisorbato puro e solução de polisorbato 80 20%) demonstraram um acréscimo e queda do teor de peróxido com o tempo. Observações similares também foram feitas com outros tipos de surfatantes não iônicos incluindo soluções de polisorbato 20 a 3%. O aumento e decréscimo no teor de peróxido foram considerados típicos da auto-oxidação da cadeia de radical seguida pela degradação.

A auto-oxidação é um termo usado para definir a oxidação não catalisada de um substrato pela molécula de oxigênio, e nossos dados claramente demonstram a participação de ar (oxigênio) na formação do peróxido. Como já mencionado, o processo de auto-oxidação da cadeia consiste de 3 fases: iniciação, propagação e terminação. O aumento na formação dos peróxidos no polisorbato 80 sob ação da luz sugere iniciação fotocatalisada do processo de formação do peróxido, provavelmente através da conversão do *triplet* para o *singlet* do oxigênio e/ou decomposição induzida pela luz de quantidades traço de peróxidos, disparando a oxidação da cadeia. A mudança do tempo de curso de formação do peróxido em polisorbato 80 reflete um relativo balanço entre formação e decomposição simultâneas de peróxidos. O aumento inicial foi devido a uma taxa mais rápida de formação de peróxido do que decomposição. Em nível de pico, a taxa de formação e decomposição alcançou um estado estacionário. O declínio no nível de peróxido indica uma decomposição mais rápida dos peróxidos do que a formação dos mesmos. Estes resultados sugerem que o nível de peróxidos no polisorbato 80 pode mudar drasticamente sob diferentes condições de estocagem e o nível de peróxidos residuais no polisorbato 80 não é um indicador confiável da idade ou condição de estocagem passada do polisorbato 80. Embora a formação de peróxidos em surfatantes possa ser efetivamente inibida ao se adicionar um antioxidante tal como butil-hidróxi-tolueno,

dados indicam que a remoção do oxigênio é simples e efetiva na prevenção de formação de peróxido em polisorbato 80 durante longo período de estocagem. (HA, WANG, WANG, 2002; AZEREDO, FARIA, SILVA, 2004).

2.3. ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são substâncias que retardam o processo de oxidação pelo oxigênio atmosférico em temperaturas moderadas (auto-oxidação). Os antioxidantes são largamente usados para evitar a oxidação de componentes em formulações cosméticas, farmacêuticas, alimentícias, polímeros, petróleo ou outros produtos suscetíveis à oxidação.

A presença de oxigênio pode fazer com que muitos alimentos se deteriorem rapidamente, devido a processos oxidativos, e isso promove uma contínua modificação no seu sabor, odor ou outra característica. Por exemplo, o aroma e o odor de compostos carbonílicos provenientes da oxidação de alimentos lipídicos são reconhecidos como ranço. O aroma de carnes superaquecidas curadas e refrigeradas brevemente, depois de cozidas qualifica o estágio intermediário de aroma de deterioração antes da percepção de ranço. (KIRK-OTHMER, 1985; TALCOTT *et al*, 2005)

A seleção cuidadosa do antioxidante pode retardar este processo e aumentar substancialmente o tempo de prateleira. Antioxidantes para uso em alimentos precisam ser limitados a substâncias geralmente reconhecidas como seguras (GRAS – *Generally Recognized as Safe*) pela FDA (Food and Drug Administration) ou pelo regulamento do departamento de agricultura dos EUA.

A presença de um antioxidante em um alimento precisa ser declarada no rótulo do produto, mencionando o antioxidante e o propósito de seu uso, por exemplo, “...usado para preservar aroma.” Nem todos os países permitem antioxidantes nos alimentos e informação regular atualizada precisa ser obtida por cada país. A seleção do antioxidante e do nível

requerido para efetividade ótima é baseado no substrato, método de preparação, empacotamento e distribuição. É importante que o antioxidante seja adicionado nas gorduras e óleos ou no alimento intacto antes que a oxidação comece. Antioxidantes em óleos de cozimento são usados primeiramente para seu transporte e para que eles fiquem em condição de uso e estabilizados no produto frito. Esta propriedade de transporte é essencial para o sucesso de alimentos comerciais fritos.

O antioxidante mais empregado em alimentos é o BHT (butil-hidróxi-tolueno), cujo consumo anual nos EUA é de aproximadamente 1400 toneladas. Também são utilizadas cerca de 450 toneladas de BHA (butil-hidróxi-anisol) e 230 toneladas de PG (galato de propila). O consumo de antioxidantes não fenólicos é provavelmente menor do que 230 toneladas anuais. Em 1972, o FDA aceitou o TBHQ (terc-butil hidroquinona) como o mais novo antioxidante permitido para o uso em alimentos.

A vantagem particular do BHT é o baixo custo combinado com boa atividade antioxidante. O sinergismo obtido pela mistura de antioxidantes é frequentemente demonstrado, sendo que misturas padrões sinérgicas são comercializadas. Muitos antioxidantes também contêm agentes quelantes, como o ácido cítrico para íons metálicos em gorduras e óleos, ou tripolifosfato de sódio para carnes. Outros agentes quelantes deste tipo incluem ácido láctico, ácido fosfórico e ácido etileno diamino tetra acético. (KIRK - OTHMER, 1985)

Os processos de oxidação de substâncias orgânicas são uma das principais causas da redução da vida de prateleira dos produtos alimentícios industrializados bem como das matérias-primas em geral. Portanto, o conhecimento e compreensão dos mecanismos de reação e as formas de controle para os mesmos são de suma importância econômica para a indústria alimentícia e de prevenção a riscos de intoxicação para os consumidores.

Dentre as principais reações de oxidação em produtos alimentícios se destacam:

- escurecimento enzimático e
- oxidação de lipídeos.

No caso das reações de oxidação de lipídeos, os principais problemas decorrentes são as alterações sensoriais envolvendo o desenvolvimento de notas aromáticas desagradáveis denominadas de uma forma generalizada, de ranço. Estas reações ocorrem com substratos específicos que são os ácidos graxos, encontrados normalmente na constituição dos glicerídeos. Esta alteração na qualidade de um produto é o principal parâmetro de controle físico-químico (ponto crítico de controle) que define o prazo de validade de diversos produtos alimentícios processados principalmente quando os mesmos apresentam valores de atividade de água inferiores a 0,3. Nesta faixa de valores de atividade de água, atinge-se a zona de adsorção primária ou a monocamada, que propicia a ação catalítica de metais, favorecendo o desenvolvimento das reações de oxidação dos lipídeos.

Os mecanismos de reação para explicar a ocorrência destes processos de deterioração em lipídeos ainda não estão totalmente esclarecidos. Sabe-se, no entanto, que os mesmos podem se oxidar por meio de mecanismos via enzimática ou não enzimática.

Os alimentos contendo significantes teores de ácidos graxos poliinsaturados têm contribuído pela necessidade de se empregar agentes antioxidantes para prevenir a oxidação. Os antioxidantes mais largamente empregados são: butil-hidróxi-tolueno (BHT), butil-hidróxi-anisol (BHA) e butil-hidroquinonas terciárias e em alguns casos a ação sinérgica do ácido cítrico é indispensável. Estes agentes antioxidantes tendem a estabilizar os ácidos graxos em alimentos através da reação com radicais livres, quelando íons metálicos e interrompendo a fase de propagação da oxidação lipídica. Os antioxidantes naturais ou artificiais apresentam funções similares, e vem sendo questionada a salubridade de alguns antioxidantes comerciais, visto que alguns estudos têm demonstrado que os mesmos podem favorecer efeitos mutagênicos e carcinogênicos (DEGÁSPARI, WASZCZYNSKYJ, 2004).

Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte procedente do antioxidante. Este radical estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como butil-hidróxi-anisol (BHA), butil-hidróxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil-galato (PG), que são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais. Estes últimos também podem ser classificados como antioxidantes biológicos.

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem atuar sinergisticamente.

Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis, tornando-os conseqüentemente indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo. O ácido ascórbico pode atuar também como sinergista na regeneração de antioxidantes primários.

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose, oxidase, superóxido dismutase e catalases. Estas substâncias podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema.

Os agentes quelantes/sequestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).

Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico) (RAMALHO, JORGE, 2006).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados são:

- BHT: é a abreviatura de butil-hidróxi-tolueno, de nome oficial 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, apresenta fórmula estrutural conforme ilustrado na Figura 2.3. Trata-se de um fenol trissubstituído com impedimento estérico. Por esta conformação possui a reatividade diminuída e alto grau de estabilidade à luz, calor e ar (oxigênio).

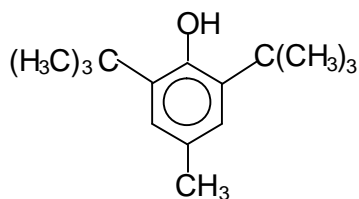


Figura 2.3. Fórmula estrutural do BHT

Pode-se utilizar o BHT diretamente ou a partir de um concentrado. O BHT é bastante solúvel na maioria dos óleos e gorduras. Ele auxilia na estabilização das vitaminas A, E e de carotenóides, apresenta sinergia com outros antioxidantes, como a combinação com BHA na

proporção 1:1, é incolor, inodoro e não mancha, tem boa performance, custo relativamente baixo, baixa toxicidade e é muito estável durante a estocagem por não reagir diretamente com o oxigênio gasoso.

- BHA: é a abreviatura de butil-hidróxi-anisol, é a mistura de dois isômeros de nome oficial 2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-hidroxianisol, apresenta a fórmula estrutural conforme ilustrado na Figura 2.4. É solúvel em propilenoglicol, álcool e óleos. É um antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais. Apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos no óleo de coco e palma.

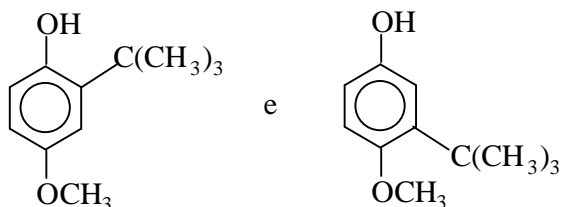


Figura 2.4. Fórmula estrutural do BHA

Antioxidante Removedor de Oxigênio:

- Ácido Ascórbico: é chamado de vitamina C e seu nome oficial é (R)-3,4-di-hidróxi-5-((S)-1,2-di-hidróxi-etil) furan-2(5H)-ona.

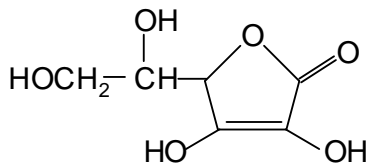


Figura 2.5. Fórmula estrutural do Ácido Ascórbico

A vitamina C é solúvel em água, etanol e metanol e insolúvel em óleos. É estável quando seca, cristalizada, protegida da luz e umidade. A degradação oxidativa é acelerada cataliticamente por traços de metais pesados, cobre, ferro e manganês e pelo aumento da temperatura. Muito utilizada na indústria alimentícia nos casos de produtos em conserva.

Os antioxidantes naturais mais utilizados são:

- Tocoferóis: estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α , β , γ e δ .

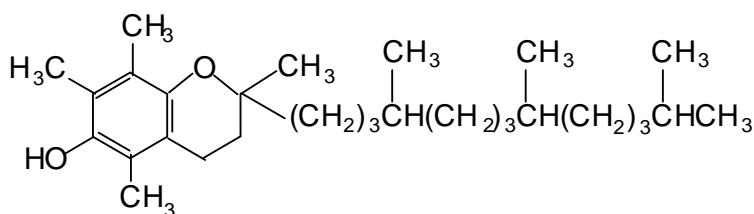


Figura 2.6. Fórmula estrutural do α -Tocoferol

Deve ser estocado em baixas temperaturas, protegido contra luz e umidade e se possível na presença de nitrogênio (RAMALHO, JORGE, 2006).

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, é amplamente aplicado para inibir a oxidação de óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devido à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, interrompendo a propagação em cadeia (REGI, 2006).

Agentes Quelantes/sequestrantes:

- Ácido Cítrico: o ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, que se pode encontrar nos

citrinos. É usado como conservante natural, sendo conhecido também como acidulante, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e bebidas.

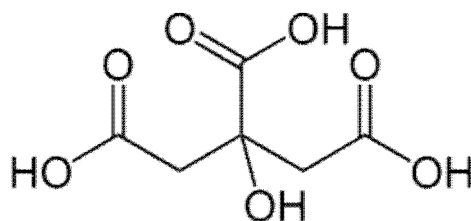


Figura 2.7. Fórmula estrutural do ácido cítrico

Além de antioxidante, o ácido cítrico é também um agente quelante, e é usado sinergisticamente com o ácido ascórbico e seus sais neutros para quelar pró-oxidantes, os quais podem causar rancidez (CARVALHO, LIMA, 2002).

O ácido cítrico é obtido na indústria graças à fermentação da sacarose realizada por um microorganismo chamado *Aspergillus niger*. O processo de obtenção apresenta várias fases como a preparação do substrato de melação, a fermentação aeróbica da sacarose pelo *Aspergillus*, a separação do ácido cítrico do substrato por precipitação ao adicionar hidróxido de cálcio para formar citrato de cálcio e, depois, é adicionado ácido sulfúrico para decompor o citrato de cálcio. A eliminação das impurezas é realizada com carvão ativado ou resinas de troca iônica, continuando com a cristalização do ácido cítrico, secagem ou desidratação e o empacotamento do produto (DEMIREL, YAYKASH, YASAR, 2004; GHASSEMPOUR *et al.*, 2005).

O emprego de agentes antioxidantes visando o aumento do prazo de validade de produtos alimentícios é uma constante na área da tecnologia de alimentos. A Resolução nº 4 de 24/11/88 relaciona um total de 13 aditivos permitidos classificados como antioxidantes, possíveis de ser adicionados em aproximadamente 40 a 50 alimentos. (Ministério da Saúde 1988).

A partir do início dos anos 80, o interesse em encontrar antioxidantes naturais para o emprego em produtos alimentícios ou uso farmacêutico, aumentou consideravelmente, com o intuito de substituir antioxidantes sintéticos, os quais têm sido restringidos devido ao seu potencial de carcinogênese, bem como pela comprovação de diversos outros males como: aumento do peso do fígado, e significativa proliferação do retículo endoplasmático.

As matérias-primas *in natura* disponíveis como: frutas, vegetais em geral e condimentos contém numerosos fitoquímicos além dos compostos fenólicos como, por exemplo, compostos nitrogenados, carotenóides, ácido ascórbico e tocoferóis. Muitos destes fitoquímicos apresentam significativa capacidade antioxidante e são associados à baixa incidência e baixa mortalidade por câncer em seres humanos (DEGÁSPARI, WASZCZYNSKYJ, 2004; TALCOTT *et al.*, 2004).

Deterioração química (auto-oxidação) e proteção por antioxidantes: além da deterioração biológica que pode ocorrer em gorduras com presença de água, como margarinas, existe a possibilidade de um processo auto-oxidativo, causado pela ação do oxigênio atmosférico do ar. Este é um processo puramente químico que pode ser acelerado consideravelmente por vários fatores pró-oxidativos, tais como: a ação da luz, aumento na temperatura, traços de metais, tamanho da superfície gordurosa, etc.

Os conservantes já mencionados não são capazes de inibir a auto-oxidação da gordura. Em gordura anidra, os processos de auto-oxidação devem ser lembrados como a única causa de ranço, uma vez que a não há água necessária para o crescimento de microorganismos. Processos auto-oxidativos, uma vez iniciados em gorduras, se catalisam por si mesmos e prosseguem numa corrente de reação com velocidade crescente. A decomposição de produtos de baixo peso molecular é formada através de peróxidos gordurosos resultando em odor e gosto desagradáveis. A tendência de gorduras individuais se auto-oxidarem pode variar consideravelmente. Um risco particular são as gorduras e óleos que têm um alto teor de

ácidos graxos insaturados. O consumo de gorduras peroxidadas faz mal a saúde. Os ácidos graxos essenciais podem também ser tão mudados que sua ação fisiológica se perde ou conseqüências desvantajosas para o organismo ocorrem. Além do mais os peróxidos gordurosos destroem as vitaminas prontamente oxidáveis naturalmente presentes ou adicionadas às gorduras. Os antioxidantes são adicionados às gorduras somente em quantidades pequenas. A concentração pode não exceder certo máximo, entretanto, a reação esperada pode ser revertida: um efeito pró-oxidativo indesejado é alcançado (inversão).

Consequentemente é importante colocar exatamente as concentrações recomendadas. A ação dos antioxidantes pode ser melhorada pela adição de substâncias sinergicamente ativas. Compostos sinérgicos aumentam a eficácia dos antioxidantes fenólicos. A ação dos sinergistas consiste principalmente em uma regeneração dos antioxidantes exaustos. O inibidor regenerado pode mais uma vez intervir no processo da reação. A ação não é reduzida até que o sinergista esteja completamente decomposto. Além deste outros sinergista tais como, por exemplo, ácido cítrico forma complexos com os traços de metais pró-oxidativos que podem estar presentes nas gorduras. Estes catalisadores de auto-oxidação indesejáveis são então inativados.

Para um efeito antioxidante satisfatório é extremamente importante que a auto-oxidação da gordura seja protegida ainda que não tenha começado. Uma gordura parcialmente deteriorada não pode mais ser estabilizada por antioxidantes. Então não é possível regenerar gorduras deterioradas através da adição subsequente de antioxidantes, ou protegê-las de futuros desenvolvimentos de ranço. Em emulsões alcalinas, o efeito antioxidativo é reduzido. Para determinar o estágio de auto-oxidação, o valor de peróxido é determinado. Uma avaliação confiável da qualidade da gordura é, entretanto possível somente se outras características tais como acidez e teor de aldeídos forem levados em consideração na adição do valor do peróxido. Óleos e gordura que têm um valor de peróxido (número de

miliequivalentes de oxigênio contidos em um quilograma de gordura) menor do que 5 são considerados suficientemente frescos para serem estabilizados com antioxidantes. Óleos e gorduras com teor de peróxidos acima de 10 não podem mais ser estabilizados por antioxidantes (MERCK, 2004).

2.4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995).

Os métodos termoanalíticos se desenvolveram a partir do final do século XX. Foram os primeiros métodos analíticos a serem utilizados pelo homem ao observar a ação do fogo sobre os materiais cerâmicos, vidros, metais, esmaltes, etc.

A análise térmica evoluiu lentamente, embora a termodinâmica e as técnicas de medição de temperatura já estivessem estabelecidas desde a metade do século XIX.

A partir dos anos 60, a instrumentação termoanalítica teve rápida e extraordinária evolução e atualmente atingiu elevado grau de sofisticação e se popularizou em função de uma aplicação prática crescente, constituindo importantes ferramentas de trabalho em setores de vanguarda de pesquisa, de desenvolvimento de novos produtos e de controle de qualidade e de produção (MATOS, MACHADO, 2004).

Uma clara evidência do crescente interesse pelas técnicas termoanalíticas foram os três periódicos fundados no início da década de 70:

- Journal of Thermal Analysis (março 69)
- Thermochemica Acta (março 70)

- Thermal Analysis Abstract (maio 72)

Em 1965 foi fundada a International Confederation for Thermal Analysis, ICTA, que desde 1966 patrocina reuniões internacionais trienais e em 1992 foi aprovada a mudança de nome para ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry).

No Brasil, em 1997, foi fundada a Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC), que vem organizando, bianualmente, a partir de 1998, os Congressos Brasileiros de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Em 2008 organizou junto ao VI CBRATEC o Congresso Internacional, o 14th ICTAC.

A definição de análise térmica implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica:

- a) uma propriedade física deve ser medida;
- b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. O que os diferencia, geralmente é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos. A Figura 2.8 ilustra um esquema representativo de um analisador térmico atual. Ele é constituído por um forno (célula de medida) em que a amostra é aquecida ou resfriada a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida. As mudanças das propriedades da amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que pode ser constituído por: termopares;

- a) balanças;
- b) sensor calorimétrico;
- c) medidor de deslocamento;
- d) detector de gás.

O transdutor gera um sinal elétrico que é amplificado e transferido para a unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade, além de receber os dados da célula de medida, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, razão de aquecimento, tipo de atmosfera) previamente estabelecidos. A unidade controladora é interfaceada a um microcomputador que controla a operação, aquisição, análise de dados e o registro da curva termoanalítica gerada. No exemplo ilustrado, têm-se o registro simultâneo das curvas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG – na termogravimetria derivada, as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo) e de análise térmica diferencial (DTA), de onde se pode deduzir que nesse hipotético experimento foram empregados durante o processo térmico como transdutores, simultaneamente, a balança (avaliação da variação de massa da amostra) e os termopares (avaliação das temperaturas da amostra e do material de referência, permitindo identificar variações entálpicas).

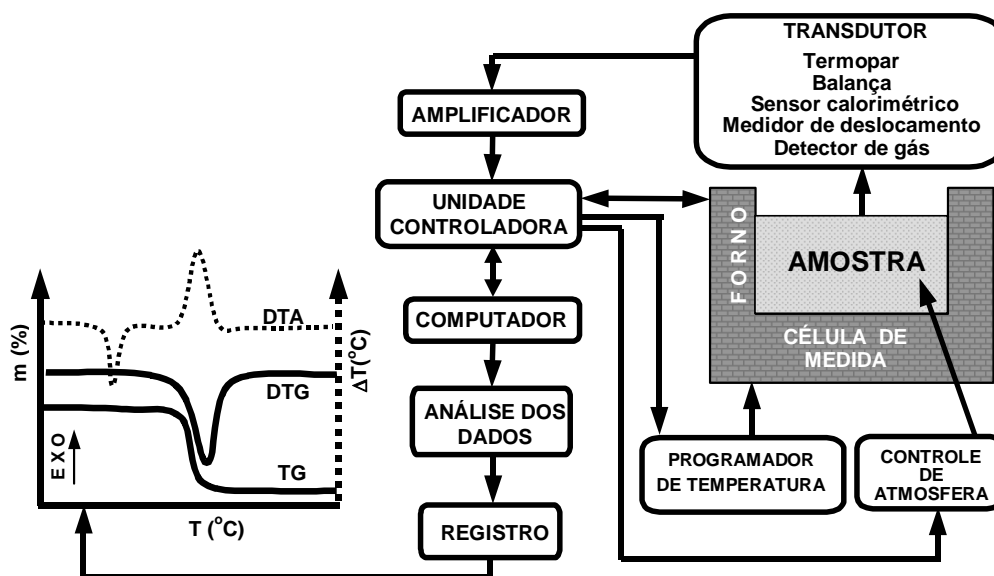


Figura 2.8. Esquema de um Analisador Térmico Moderno (MATOS, MACHADO, 2004).

É difícil encontrar uma área da ciência e tecnologia em que as técnicas termoanalíticas não foram ou não podem ser aplicadas. As Figuras 2.9 e 2.10 ilustram, respectivamente, os diferentes tipos de materiais que podem ser estudados e os tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com esses materiais. Deve-se ressaltar que, em muitos casos, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema. Informações adicionais são exigidas e podem ser conseguidas, associando os resultados obtidos entre duas ou mais técnicas termoanalíticas. Por exemplo, é muito comum se complementar os dados de DTA ou DSC com os dados de termogravimetria.

Em muitas situações, para a solução de problemas, é necessário associar os resultados de análise térmica aos resultados obtidos por outras técnicas convencionais físico-químicas e analíticas (MATOS, MACHADO, 2004).



Figura 2.9. Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por Análise Térmica.



Figura 2.10. Estudos que podem ser desenvolvidos por Análise Térmica.

2.4.2. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Três modos de TG são comumente usados, como ilustrado na Figura 2.11: a) TG isotérmica, em que a massa de amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante. A Figura 2.11-a

ilustra um aquecimento rápido até a temperatura T_n ($n= 1, 2, 3, \dots$) que é mantida constante por um certo intervalo de tempo; b) TG quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, característico de massa constante para a amostra, e assim sucessivamente (Figura 2.11-b); c) TG dinâmica ou convencional (Figura 2.11-c), em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento ou resfriamento linear (WENDLANDT, 1986).

Os experimentos que avaliam as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massas de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos-químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais.

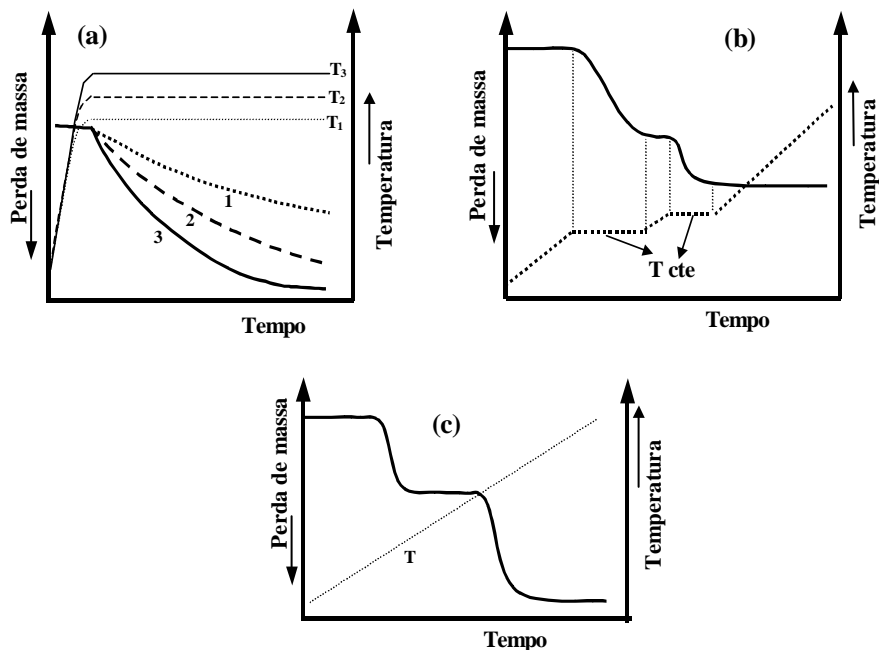


Figura 2.11. Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica; b) TG quase-isotérmica; c) TG dinâmica ou convencional (MATOS, MACHADO, 2004).

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo. Ou, ainda, à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (dm/dT) que é registrada em função da temperatura ou do tempo.

Independente do caso, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG. Essa curva pode ser obtida por métodos de diferenciação manual da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal de TG. A Figura 2.12 exemplifica, as características de uma curva DTG para um processo de decomposição térmica que ocorre numa única etapa. Observa-se que o degrau bc da curva TG, ilustrado na Figura 2.12, é substituído por um pico bcd que delimita uma área proporcional à variação de massa sofrida pela amostra. Os patamares horizontais da

curva TG correspondem aos patamares horizontais ab e de na curva DTG porque $dm/dt = 0$. O ponto b corresponde à T_i (temperatura em que dm/dt começa a ser diferente de zero), ou seja, temperatura em que se inicia a decomposição térmica da substância X. O ponto c corresponde ao máximo na curva DTG (é obtido quando a curva TG apresenta um ponto de inflexão) e a temperatura do pico é aquela em que a massa está variando mais rapidamente. O ponto d corresponde à T_f (temperatura em que dm/dt volta a ser igual a zero), ou seja, indica o final da etapa de decomposição térmica (liberação total do volátil Z) e início do patamar de que caracteriza a estabilidade térmica do produto final Y. A largura do pico bd, indicativo do intervalo de reação, está relacionada à cinética do processo de decomposição térmica.

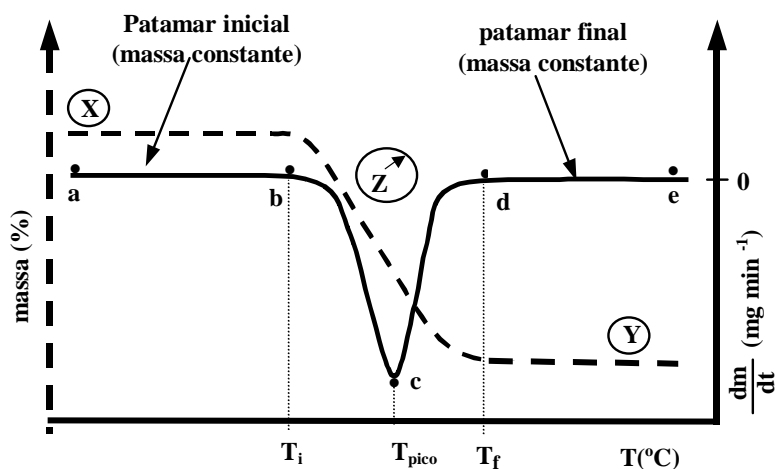


Figura 2.12. Curva TG (tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.

Deve ser compreendido que uma curva DTG, obtida matematicamente ou registrada diretamente, não contém mais informações do que uma curva TG integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. Ela, simplesmente, apresenta os dados de forma diferente.

As informações obtidas a partir da curva DTG podem assim ser resumidas:

- a curva DTG apresenta informações de uma forma mais facilmente visualizável.

- a curva DTG permite a determinação da temperatura (T_{pico}) na qual a taxa de variação de massa é máxima e fornece informações adicionais para a T_{onset} e T_{endset} . No entanto, todas as três temperaturas respondem às variações nas condições experimentais, e os valores de T_{pico} não são mais característicos de um material do que aqueles de T_i e T_f .

- a área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa.

- a altura do pico da curva DTG a qualquer temperatura fornece a razão de variação de massa naquela temperatura. Esses valores podem ser usados para obter informações cinéticas, visto que as equações podem ser escritas conforme equação: (WENDLANDT, 1986).

$$-\frac{dm}{dt} = A e^{(-E/RT)} f(m)$$

Onde: A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R é a constante da lei dos gases.

2.4.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O termo calorimetria exploratória diferencial tem sido motivo de confusão em análise térmica, devido aos diferentes tipos de equipamentos que usam o mesmo nome. Estes instrumentos são baseados em configurações, que podem ser divididas em dois grandes grupos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. Os limites de temperatura podem variar de um equipamento para outro, mas geralmente se encontram na faixa de -180 a 725 °C.

2.4.3.1. DSC de fluxo de calor

É uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, amostra e referência são colocadas em

cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

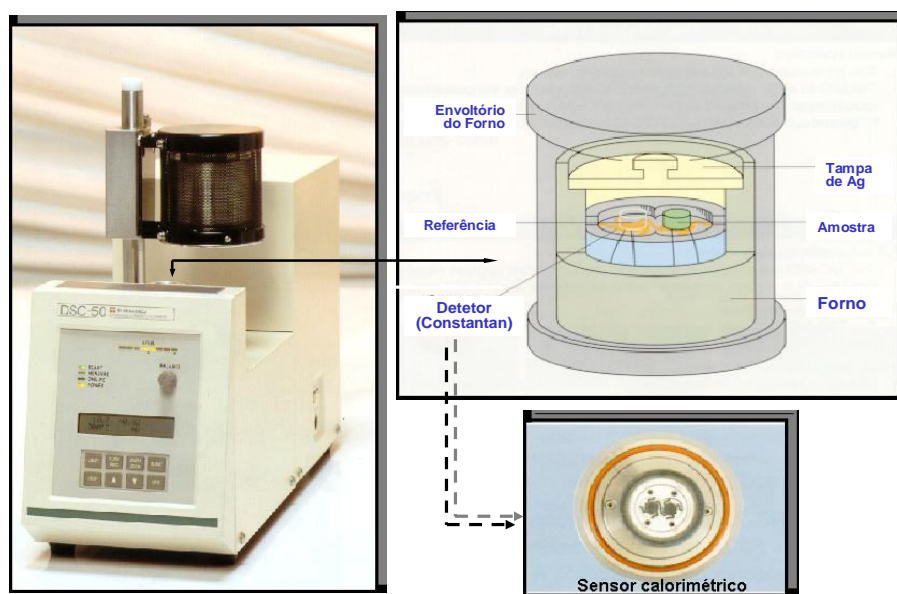


Figura 2.13. Célula de DSC

2.4.3.2. DSC de compensação de potência

O DSC de compensação de potência é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que a amostra e referência sejam mantidas sempre em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por um evento endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência, e o equipamento,

automaticamente, modificam a potência de entrada de um dos fornos (da amostra ou da referência), de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) é registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

Antes de iniciar um experimento por DSC, o operador deve conhecer a linha de base da curva gerada pelo equipamento, que é obtida executando-se um ensaio com duas cápsulas vazias ou deixando-se a célula de DSC sem as cápsulas de amostra e referência. As condições experimentais empregadas na obtenção da linha de base devem ser as mesmas dos experimentos com as amostras. A linha de base ideal é uma reta paralela ao eixo X, em toda faixa de temperatura. Entretanto, variações no sentido positivo ou negativo do sinal podem ocorrer, e em geral, estão associadas com a construção do forno, vazão do gás de arraste, desgaste do equipamento devido ao uso, material residual depositado sobre o sensor ou a combinação destes fatores. Em alguns equipamentos, o desvio da linha de base pode chegar a $\pm 1,0$ mW na faixa total de temperatura. Outras alterações da posição da linha de base podem ser decorrentes de variações de calor específico da amostra, perda de massa da amostra ou alteração da programação de temperatura durante o experimento. Em algumas células de DSC, a linha de base pode ser ajustada manualmente. Se este ajuste não for possível, deve-se subtrair a curva DSC da linha de base (branco) da curva DSC da amostra.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC podem ser, basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e originam a formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação,

degradação oxidativa e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, porém, sem variações de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha de base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea.

No DSC de compensação de potência, é adotada a convenção termodinâmica, segundo a qual os eventos endotérmicos têm variação positiva de entalpia ($\Delta H > 0$). Assim, os picos gerados na curva DSC são ascendentes para os eventos endotérmicos e descendentes para os exotérmicos. No DSC de fluxo de calor, em geral a diferença $T_A - T_R$ serve de base para o cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra, e o resultado será negativo ($\Delta T < 0$) para os eventos endotérmicos, e positivo ($\Delta T > 0$) para os exotérmicos (exatamente o inverso do DSC de compensação de potência). Por esta razão, para evitar confusões de interpretação, aconselha-se sempre representar as curvas no sentido do fluxo de calor, ou seja, uma seta acompanhada do termo exo ou endo. A Figura 2.14 mostra a representação correta de uma curva de DSC de fluxo de calor, em função da temperatura. A mesma curva obtida num DSC de compensação de potência teria a imagem verticalmente oposta, com variação de C_p e pico endotérmico no sentido ascendente (positivo), e o pico exotérmico no sentido descendente (negativo) (MATOS, MACHADO, 2004).

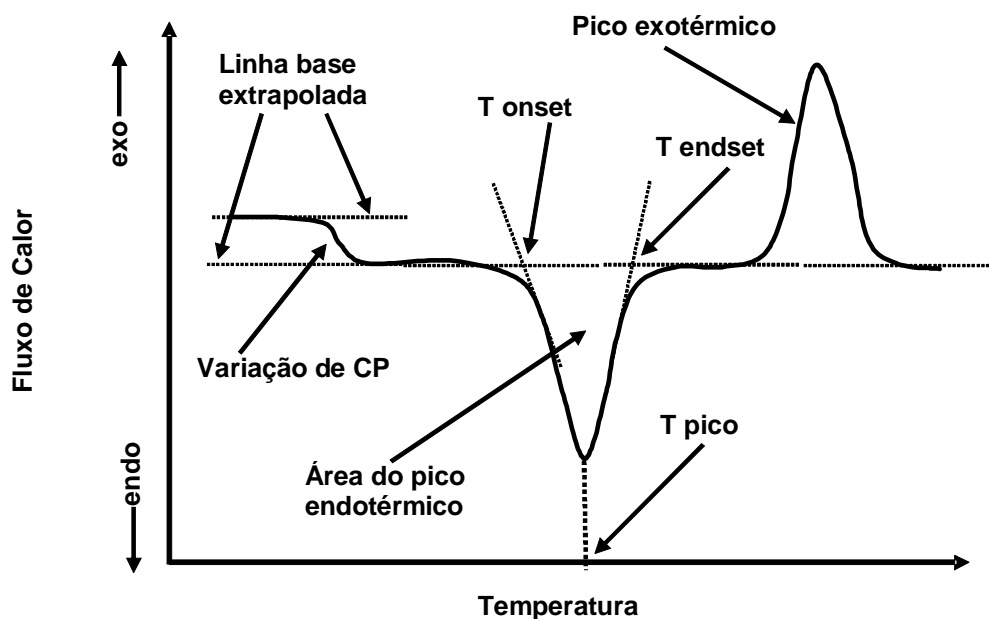


Figura 2.14. Apresentação de uma curva DSC típica obtida em aparelho DSC de fluxo de calor

2.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

As técnicas de espectroscopia estão baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria e são eficazes na caracterização de materiais em qualquer campo do conhecimento. Dependendo da energia da radiação empregada, é possível obter informações sobre diferentes propriedades do sistema. Assim, o uso da radiação na região do ultravioleta ou do visível (UV-VIS) muda a energia dos elétrons em moléculas e íons (o que confere cor aos objetos), ao passo que a radiação no infravermelho altera as vibrações dos átomos nessas espécies químicas. Quando se incide radiação policromática sobre uma determinada amostra é possível registrar quais componentes dessa radiação são absorvidas por ela, já que essa absorção não se dá de forma contínua, mas ocorre para valores específicos de energia. É por

isso que se diz que a energia armazenada na matéria somente pode assumir determinados valores (isto é, ela é quantizada) e seu aumento ou diminuição também se dá através de quantidades discretas (quantum de energia). O espectro corresponde ao registro gráfico dos componentes absorvidos em função da energia de radiação que é expressa em número de ondas (cm^{-1}) no caso da espectroscopia vibracional.

Apesar de a espectroscopia de absorção no UV-VIS ser uma técnica bastante difundida, o espectro correspondente apresenta bandas largas e a obtenção de informações específicas em amostras de natureza desconhecida é extremamente difícil. Neste sentido, a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um recurso bastante valioso na caracterização de materiais, porque as vibrações dos átomos acontecem em valores específicos de frequência, característicos dos grupos funcionais que constituem a espécie química. Alterações na intensidade e/ou deslocamento nas bandas de absorção também são bastante úteis na compreensão de efeitos de interação dos compostos com outras substâncias ou mesmo com o seu ambiente, assim como no estudo de efeitos de degradação, particularmente quando se estudam resinas, vernizes ou outros compostos orgânicos.

No caso da absorção no IR, utiliza-se radiação policromática (no IR, geralmente proveniente de um material cerâmico aquecido) a partir da qual determinados componentes são seletivamente absorvidos. No caso da absorção no IR, o limite inferior é geralmente determinado pelos componentes óticos (janelas e lentes) que são normalmente de brometo de potássio (KBr) e, portanto, absorvem abaixo de 350 cm^{-1} (FARIA, AFONSO, EDWARDS, 2002).

A radiação infravermelha foi descoberta por Herschel, em 1800, e por volta de 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor. Com relação à espectroscopia no infravermelho,

ocorreu um grande avanço em sua tecnologia com o desenvolvimento dos instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier, em meados da década de 1960 (SALA,1996).

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , dividindo-se em regiões do infravermelho próximo (14290 – 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (800 – 400 cm^{-1}).

A absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo μ , ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação (SALA,1996).

A absorção da radiação se dá na ligação covalente da molécula, provocando movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos presentes na molécula. Parte da radiação incidida é absorvida e os movimentos característicos de grupos funcionais são detectados para determinados comprimentos de onda. A absorção ocorre desde que haja uma variação no momento dipolar da ligação. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Assim, as vibrações de deformação angular envolvem alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto de coordenadas arbitrárias da molécula.

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante.

Na espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse ($5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, por exemplo) é separada em dois feixes, um deles percorre uma distância fixa e o outro uma distância variável (espelho móvel).

Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma seqüência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. A variação do comprimento do pistão ajusta a posição de um dos espelhos e faz variar a distância percorrida pelo feixe. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. A passagem da radiação por uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias. Em princípio, a análise desta faixa dá origem ao espectro completo de infravermelho da amostra, como neste tipo de transformação não se usa monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Isto permite resoluções extremamente altas (menor ou igual a $0,001 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com muita pouca amostra (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2001; SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Produtos

Os dois produtos principais utilizados neste trabalho são: o composto mineral e o monooleato de sorbitan etoxilado (polisorbato 80) (o qual será representado por ESE). O composto mineral (CM) é segredo industrial, portanto, não será revelada a sua composição e origem, porém, foram empregadas duas amostras de procedências distintas que apresentam diferença de área superficial (CM-A = 200 m²/g e CM-B = 400 m²/g). O ESE trata-se de um produto produzido pela Oxiteno Indústria e Comércio SA, cujo nome comercial é Aline 800K.

As demais substâncias utilizadas neste trabalho encontram-se listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação de Matérias-primas utilizadas

Produto	Número CAS	Procedência
BHT	128-37-0	Merck
BHA	25013-16-5	Sigma-Aldrich
Tocoferol	10191-41-0	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico	77-92-9	Merck
Ácido Ascórbico	50-81-7	Sigma-Aldrich
Propilenoglicol	2807-30-9	Sigma-Aldrich
Etanol	64-17-5	Merck

3.2. Preparo das Amostras

Todas as amostras apresentadas neste trabalho foram preparadas no laboratório de alimentos da Oxiteno. Primeiramente foram selecionadas sete amostras para um estudo preliminar conforme Tabela 3.2. Os códigos adotados para as amostras estão listados na tabela 3.3.

Tabela 3.2. Composição das Amostras Preliminares

Componentes (%)	CM	ESE	ESECM	ESECMBHT
Composto Mineral A	100,00	-----	32,00	32,00
ESE	-----	100,00	68,00	68,00
BHT	-----	-----	-----	0,006
Componentes (%)	ESECMTCF	ESECMAC	ESECMH₂O	ESECMAA
Composto Mineral A	32,00	32,00	32,00	32,00
ESE	68,00	68,00	34,00	68,00
Tocoferol	0,006	-----	-----	-----
Ácido Cítrico	-----	0,006	-----	-----
Água	-----	-----	34,00	-----
Etanol	-----	0,012	-----	-----
Ácido Ascórbico	-----	-----	-----	0,006
Propilenoglicol	-----	-----	-----	0,12

Tabela 3.3. Descrição dos códigos atribuídos às amostras

Código	Descrição
CM	Composto mineral
ESE	Éster de sorbitan etoxilado
ESECM	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral
ESECMBHT	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral e com adição de BHT
ESECMTCF	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral e com adição de tocoferol
ESECMAC	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral e com adição de ácido cítrico
ESECMH ₂ O	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral e com adição de água
ESECMAA	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral e com adição de ácido ascórbico

Após o estudo preliminar e em função dos resultados obtidos, que mostraram que o uso de antioxidantes poderia aumentar a estabilidade do produto, foram selecionados antioxidantes permitidos na legislação alimentícia. Novas amostras foram preparadas, variando-se o tipo de composto mineral (A e B) e o tipo e a concentração (c1, c2 e c3) dos antioxidantes direcionando o estudo para a avaliação do comportamento térmico e da cinética de decomposição. As Tabelas 3.4 e 3.5 listam a composição e o código das amostras estudadas.

Tabela 3.4. Composição das amostras estudadas do Éster de Sorbitan Etoxilado (ESE)

Componentes (%)	ABHTc1	BBHTc1	ABHAc1	ABHAc2
Composto Mineral A	32,00	----	32,00	32,00
Composto Mineral B	----	32,00	----	----
ESE	67,33	67,33	67,33	67,76
BHT	0,67	0,67	----	----
BHA	----	----	0,67	0,24
Componentes (%)	ABHAc3	BBHAc1	BBHAc2	BBHAc3
Composto Mineral A	32,00	----	----	----
Composto Mineral B	----	32,00	32,00	32,00
ESE	67,87	67,33	67,76	67,87
BHA	0,12	0,67	0,24	0,12
Componentes (%)	ESECMA	ESECMB	AAAc1	AAAc2
Composto Mineral A	32,00	----	32,00	32,00
Composto Mineral B	----	32,00	----	----
ESE	68,00	68,00	47,89	56,20
Ácido ascórbico	----	----	0,96	0,56
Propilenoglicol	----	----	19,15	11,24
Componentes (%)	AAAc3	BAAc1	BAAc2	BAAc3
Composto Mineral A	32,00	----	----	----
Composto Mineral B	----	32,00	32,00	32,00
ESE	61,54	47,89	56,20	61,54
Ácido ascórbico	0,31	0,96	0,56	0,31
Propilenoglicol	6,15	19,15	11,24	6,15
Componentes (%)	ATCFc1	ATCFc2	ATCFc3	BTCFc1
Composto Mineral A	32,00	32,00	32,00	----
Composto Mineral B	----	----	----	32,00
ESE	65,81	66,12	67,05	65,81
Tocoferol	2,19	1,88	0,95	2,19
Componentes (%)	BTCFc2	BTCFc3	AAAc1	AAAc2
Composto Mineral A	----	----	32,00	32,00
Composto Mineral B	32,00	32,00	----	----
ESE	66,12	67,05	64,15	66,02
Tocoferol	1,88	0,95	----	----
Cítrico	----	----	1,28	0,66
Etanol	----	----	2,57	1,32
Componentes (%)	AAAc3	BACc1	BACc2	BACc3
Composto Mineral A	32,00	----	----	----
Composto Mineral B	----	32,00	32,00	32,00
ESE	67,00	64,15	66,02	67,00
Cítrico	0,33	1,28	0,66	0,33
Etanol	0,67	2,57	1,32	0,67

Tabela 3.5. Descrição dos códigos atribuídos às amostras

Código	Descrição
ESECMA	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A
ESECMB	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B
ABHTc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,67% de BHT
BBHTc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,67% de BHT
ABHAc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,67% de BHA
ABHAc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,24% de BHA
ABHAc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,12% de BHA
BBHAc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,67% de BHA
BBHAc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,24% de BHA
BBHAc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,12% de BHA
AAAc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,96% de ácido ascórbico
AAAc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,56% de ácido ascórbico
AAAc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,31% de ácido ascórbico
BAAc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,96% de ácido ascórbico
BAAc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,56% de ácido ascórbico
BAAc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,31% de ácido ascórbico
ATCFc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 2,19% de tocoferol
ATCFc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 1,88% de tocoferol
ATCFc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,95% de tocoferol
BTCFc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 2,19% de tocoferol
BTCFc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 1,88% de tocoferol
BTCFc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,95% de tocoferol
AACc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 1,28% de ácido cítrico
AACc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,66% de ácido cítrico
AACc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral A com 0,33% de ácido cítrico
BACc1	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 1,28% de ácido cítrico
BACc2	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,66% de ácido cítrico
AACc3	Éster de sorbitan etoxilado adsorvido em Composto mineral B com 0,33% de ácido cítrico

3.3. Estudo Termoanalítico

3.3.1. Termogravimetria(TG)/TermogravimetriaDerivada (DTG)

Nos ensaios de termogravimetria foram empregadas duas termobalanças, uma modelo TGA-50 da marca SHIMADZU e outra modelo TGA/SDTA 851^e da marca Mettler.

A detecção de variação de massa da termobalança SHIMADZU é de $\pm 1\mu\text{g}$ e pode operar com capacidade máxima de aproximadamente 200 mg para o TGA-50. O forno permite fazer aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C. No caso da termobalança Mettler, a detecção de variação de massa é de $\pm 1\mu\text{g}$ e pode operar com capacidade máxima de aproximadamente 1 g. O forno permite fazer aquecimento da temperatura ambiente até 1600°C. Para o estudo em questão foi utilizado massa de amostra em torno de 10 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de ar, (100 mL.min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 a 600°C. Para o estudo isotérmico utilizou-se atmosfera dinâmica de N₂ até o forno atingir a temperatura da isoterma de interesse, após estabilização dessa temperatura a atmosfera foi substituída por ar. Nos experimentos de TG isotérmicas procurou-se manter massas de amostras muito próximas de 10 mg e a mesma vazão da atmosfera atuante no interior do forno. Antes dos ensaios verificou-se a calibração da instrumentação empregando-se uma amostra padrão de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 04). Periodicamente, executava-se, nas mesmas condições experimentais, um ensaio com cadinho vazio para obtenção da curva em branco. Essa curva em branco foi empregada para subtração de linha base, visto que nesse sistema ocorre um aparente ganho de massa durante o aquecimento. (REF. ASTM E1582-04 *Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry*, 2004.)

3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC permitem avaliar o comportamento térmico de uma amostra a partir da temperatura ambiente até 725°C. Neste trabalho, foi utilizada a célula DSC modelo DSC50 da marca Shimadzu para avaliação do calor liberado durante o processo de aquecimento. Para isso, utilizou-se cápsula de alumínio aberta, atmosfera dinâmica de ar (100 mL.min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, massa de amostra de aproximadamente 3 mg e faixa de temperatura de 25 a 250°C. O tratamento de dados foi feito empregando o *Software analysis* que acompanha o programa TA-60 WS (Shimadzu).

Antes dos ensaios foram obtidas curvas em branco para avaliar a linha base do sistema. A célula DSC foi calibrada (antes dos experimentos) e verificada a sua calibração (depois dos experimentos), empregando as substâncias padrão In⁰ (T_{fusão} = 156,6°C; ΔH_{fusão} = 28,7 J.g⁻¹) e Zn⁰ (T_{fusão} = 419,5°C) metálicos com pureza de 99,99 %.

Nos experimentos de DSC isotérmicos procurou-se manter massas de amostras aproximadamente iguais (3 mg) e a mesma vazão da atmosfera atuante no interior do forno. Periodicamente, executava-se, nas mesmas condições experimentais, um ensaio com cadinho vazio para obtenção da curva em branco. Essa curva em branco foi empregada para subtração de linha base. As amostras foram aquecidas rapidamente, sob atmosfera dinâmica de N₂, até a temperatura de isoterma, quando então a atmosfera foi trocada para ar comprimido e mediu-se o tempo a partir do momento da entrada de ar até a temperatura de pico na curva DSC (condição em que o evento oxidativo está num máximo).

A Tabela 3.5 lista de forma resumida as condições experimentais empregadas para a obtenção dos resultados de TG e DSC.

Tabela 3.6. Condições Experimentais para DSC e TG Dinâmica

Parâmetro	Célula DSC 50 - Shimadzu	Termobalanças: TGA 50 (Shimadzu)/SDTA851^e (Mettler)
Atmosfera	ar (100mL.min ⁻¹)	ar (100mL.min ⁻¹)
Razão de aquecimento	10°C.min ⁻¹	10 °C.min ⁻¹
Faixa de temperatura	25 – 250°C	25 – 600°C
Cadinho	Alumínio	Platina
Massa de amostra	1,5 – 3,0 mg	~ 10 mg

3.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro da marca Nicolet, modelo Magna IR 550 série II, instalado no Laboratório Analítico da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio. Os espectros foram registrados na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). As amostras eram colocadas diretamente no porta-amostra (cela de seleneto de zinco) sem qualquer tratamento prévio.

3.5. Medidas da variação do Índice de Acidez

As medidas de índice de acidez foram realizadas no Laboratório Analítico da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, as amostras foram dissolvidas em etanol e tituladas com solução de NaOH 0,5 mol/L, empregando fenolftaleína como indicador.

3.6. Acoplamento TG/IR

Para a avaliação das amostras utilizando o acoplamento TG/IR foi utilizado o sistema de análise térmica TGA/SDTA modelo 851^e da marca Mettler, cuja detecção de variação de massa é de $\pm 1 \mu\text{g}$ podendo operar com capacidade máxima de aproximadamente um grama. O

forno permite fazer aquecimento da temperatura ambiente até 1600°C. Para o estudo em questão foi utilizada massa de amostra em torno de 10 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de ar, (100 mL.min⁻¹), razão de aquecimento de 10 ou 20°C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 a 600°C. Os voláteis gerados no processo térmico foram conduzidos à cela de quartzo para análise de gases instalada ao espectrômetro de infravermelho da marca Nicolet, modelo Magna IR 550 série II, a partir da interface (*TGA interface*) da marca Nicolet a qual foi mantida na temperatura de 120°C. Os espectros foram registrados na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, a cada 8 *scans* foi produzido um espectro e os espelhos do interferômetro se movimentavam a 0,63 cm/s.

3.7. Teste de Estabilidade em béquer

As medidas de estabilidade foram realizadas no Laboratório Analítico da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio. As amostras foram transferidas para um béquer e aquecidas até 140°C. A fonte de aquecimento foi programada para manter a temperatura do sistema constante. Nestas condições mediu-se a variação de temperatura da amostra, em relação ao tempo, a partir de um termômetro que estava imerso no material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspectos Gerais

Há mais de 10 anos a Oxiteno vem produzindo o éster de sorbitan etoxilado (líquido) para atender o mercado alimentício. Em 1999, iniciou o desenvolvimento de um novo produto na forma sólida (pó) para melhor atender este mercado. Após vários testes em laboratório, sobre o desempenho e os benefícios trazidos por este novo produto, em 2003 foi iniciada a produção industrial, tendo em vista que o produto já havia sido apresentado e aprovado por alguns clientes.

Porém, após algum tempo de comercialização do produto ocorreu um incidente no setor de estoque da própria empresa. Um saco de produto, espontaneamente, gerou um princípio de incêndio. Após o incidente foi enviada uma amostra ao Laboratório de Segurança ao Fogo do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica) para a realização do teste de auto-ignição. Esse teste permitiu concluir que o produto em pó é passível de sofrer auto-aquecimento, podendo desta forma sofrer combustão espontânea.

Como o teste realizado pelo IPT apresenta um custo elevado, procurou-se uma técnica que possibilitasse estudar o comportamento térmico do material e que viabilizasse a realização de vários testes. Então, o LATIG-IQUSP foi contatado e sugeriu que o material fosse estudado por análise térmica, empregando as técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Dessa forma foi iniciado um trabalho de cooperação Universidade-Empresa. Em função dos resultados preliminares, importância e extensão do estudo o trabalho foi transformado num tema de mestrado e passou a ser desenvolvido dentro do Programa de Pós Graduação em Química no Instituto de Química - USP. Para facilitar a apresentação dos resultados e o melhor entendimento por parte dos leitores, inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao estudo preliminar que envolveu as amostras listadas na Tabela 3.2 . Em seguida serão apresentados os resultados e discussão do

estudo desenvolvido com as formulações testes, preparadas com o objetivo da minimização e/ou extinção do processo de auto-ignição do produto.

4.2. Estudo Preliminar

Nesse estudo, inicialmente foram realizados ensaios de DSC e TG, conforme as condições experimentais listadas nas Tabela 3.6 (Capítulo 3). Para isso, foram selecionadas as amostras do éster de sorbitan etoxilado (ESE) na forma líquida, do composto mineral que permitia a formulação do produto na forma sólida, do éster de sorbitan etoxilado adsorvido no composto mineral (ESECM), do éster de sorbitan etoxilado adsorvido no composto mineral e com adição de água (ESECMH₂O) e do éster de sorbitan etoxilado adsorvido no composto mineral e na presença de um antioxidante (ESECMBHT, ESECMTCF, ESECMAC e ESECMAA). As Tabelas 3.2 e 3.3, listam as amostras empregadas nesse estudo preliminar, os respectivos códigos e a composição. As Figuras 4.1 a 4.12 ilustram as curvas TG/DTG e DSC dessas amostras. As Tabelas 4.1 e 4.2 listam os resultados termoanalíticos extraídos, respectivamente, das curvas TG/DTG e DSC. Para facilitar a compreensão as curvas TG/DTG e DSC, para cada amostra e em alguns casos em conjunto, foram discutidas de forma comparativa.

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.1) da amostra ESE líquida, evidenciam perda de massa entre 25 e 128°C devido à eliminação de água de umidade ($\Delta m = 2,3\%$). Entre 128 e 165°C ocorre um pequeno ganho de massa, praticamente imperceptível ($\Delta m = 0,09\%$), indicando que o material é termicamente estável nessa faixa de temperatura. Entre 165 e 540°C o processo de decomposição térmica ocorre em três etapas. A primeira se processa até 387°C, é a etapa principal de perda de massa, e corresponde à cerca de 80% da massa inicial. A curva DSC, obtida sob atmosfera de ar até 250°C, evidencia que essa etapa principal de decomposição térmica é altamente exotérmica ($\Delta H = 1741 \text{ J/g}$). É possível observar variação de linha base no sentido exotérmico a partir de 105°C, indicando que o processo oxidativo do material se

inicia pelo menos 60°C abaixo do início da decomposição térmica evidenciada pelas curvas TG/DTG. Por outro lado, o início do processo oxidativo a partir de 105°C concorda com o pequeno ganho de massa de 0,09% apontado nas curvas TG/DTG.

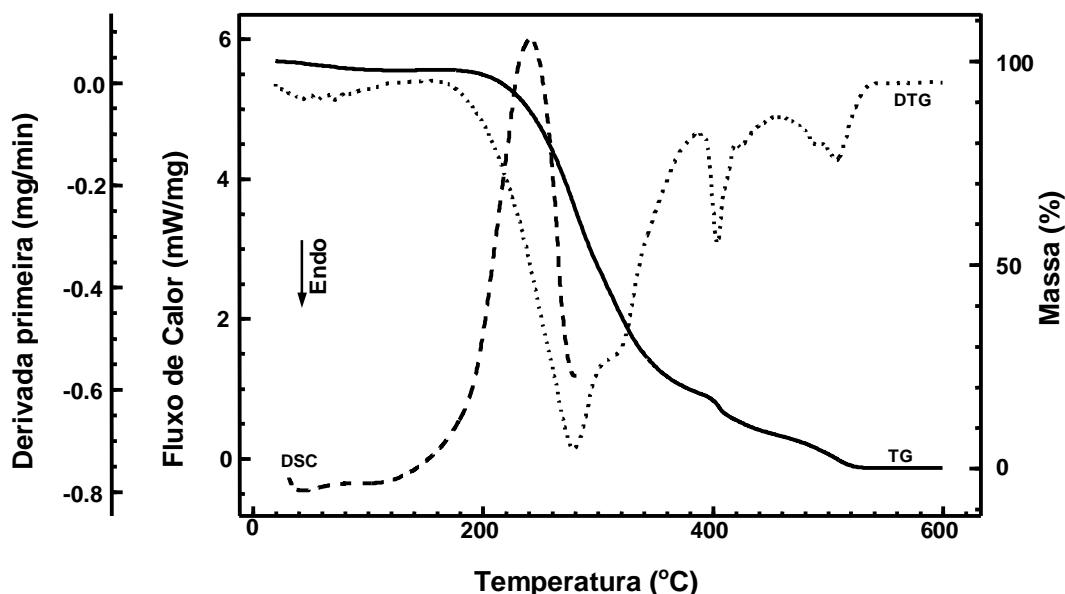


Figura 4.1. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da amostra ESE.

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.2) da amostra ESECM evidenciam perda de massa entre 25 e 114°C devido à eliminação de água de umidade ($\Delta m = 2,2\%$). Entre 114 e 161°C ocorre um ganho de massa significativo ($\Delta m = 1,03\%$), evidenciando claramente que o material sofre oxidação. Entre 161 e 570°C o processo de decomposição térmica ocorre em três etapas. A primeira se processa rapidamente e entre 161 e 225°C a perda de massa é de cerca de 40%. A curva DSC, obtida sob atmosfera de ar até 250°C, evidencia que a decomposição térmica do material ocorre com grande liberação de calor ($\Delta H = 2128 \text{ J/g}$). A variação de linha base no sentido exotérmico se inicia a partir de 105°C e na temperatura de 185°C atinge o máximo (T_{pico}). Esse comportamento térmico sugere que o produto, dependendo das condições de manuseio e armazenagem, pode sofrer um processo de auto-

aquecimento, conduzindo a uma rápida degradação oxidativa. O alto valor de ΔH , calculado a partir da exoterma observada na curva DSC, reforça os indícios de autodegradação térmica do produto.

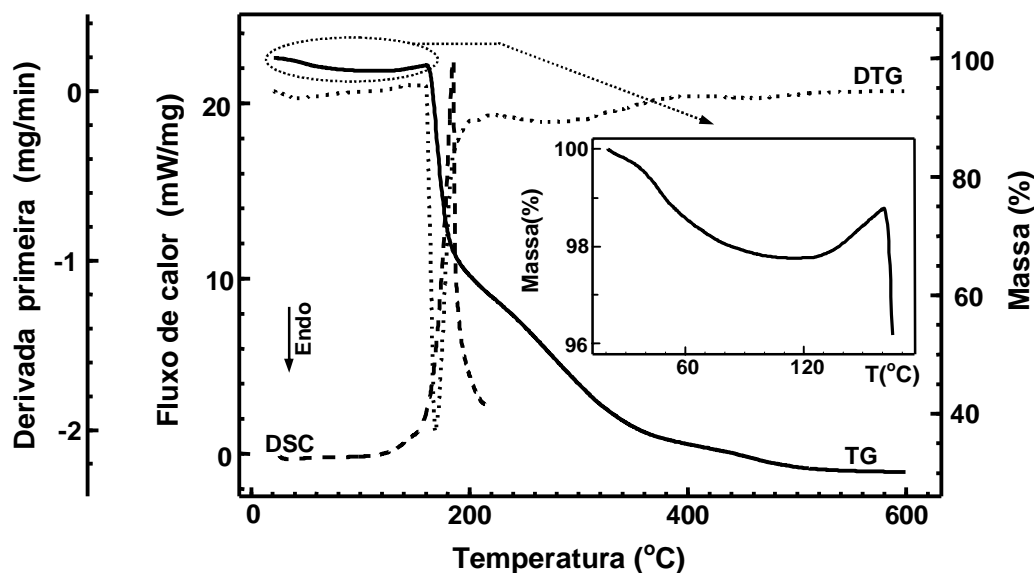


Figura 4.2. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECM.

Comparando o comportamento térmico do produto puro, forma líquida (ESE), com aquele do produto adsorvido no composto mineral, sólido (ESECM), observa-se que o processo oxidativo ocorre de forma muito mais acentuada na presença do composto mineral. Tudo indica que esse composto mineral empregado para tornar o produto sólido, catalisa a oxidação do produto ESE. Enquanto a T_{pico} na curva DSC da amostra ESE é de 241°C na amostra ESECM é de 185°C . Um outro dado importante refere-se à quantidade de calor de liberada para nos dois casos quando da decomposição térmica. Enquanto para 97,5% ESE puro o valor de ΔH é de 1740 J/g para 67,5% de ESE no produto ESECM a quantidade de calor liberada foi de 2140 J/g e num intervalo de temperatura menor. A Figura 4.3 ilustra a

sobreposição das curvas DSC de ambas as amostras e permite uma melhor visualização da diferença no comportamento térmico entre elas.

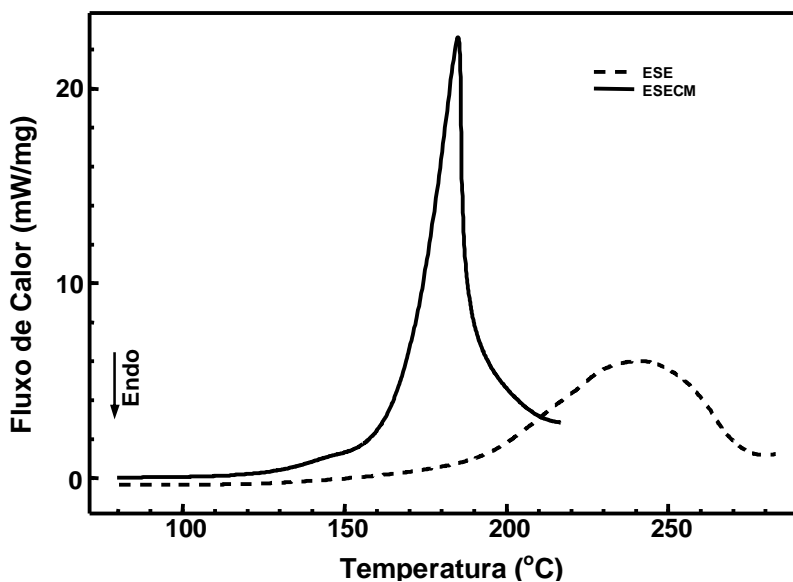


Figura 4.3. Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras ESE e ESECM.

Essa modificação no comportamento térmico do ESE quando convertido em produto sólido exigiu testar alguns antioxidantes visando minimizar o efeito exotérmico, devido à oxidação do produto. As curvas TG/DTG e DSC das Figuras 4.4 a 4.9 ilustram o comportamento térmico das amostras ESECM contendo, respectivamente, como antioxidantes, BHT, TCF, AC e AA.

De maneira geral, as amostras ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMBAC apresentam um comportamento térmico muito similar. As curvas TG/DTG evidenciam a etapa de desidratação entre 25 e no máximo 134°C, o ganho de massa de aproximadamente 0,9% entre 105 e 163°C devido ao processo oxidativo, e o processo de decomposição térmica, inicialmente com brusca perda de massa e em seguida de forma mais branda. As curvas DSC evidenciam que o evento exotérmico, devido ao processo oxidativo, ocorre na mesma faixa de

temperatura para as três amostras (ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMAC). Em relação à amostra sem antioxidante (ESECM), observa-se um ligeiro aumento no valor de ΔH , indicando que esses antioxidantes não apresentaram o efeito esperado, ou seja, não provocaram uma minimização do processo oxidativo.

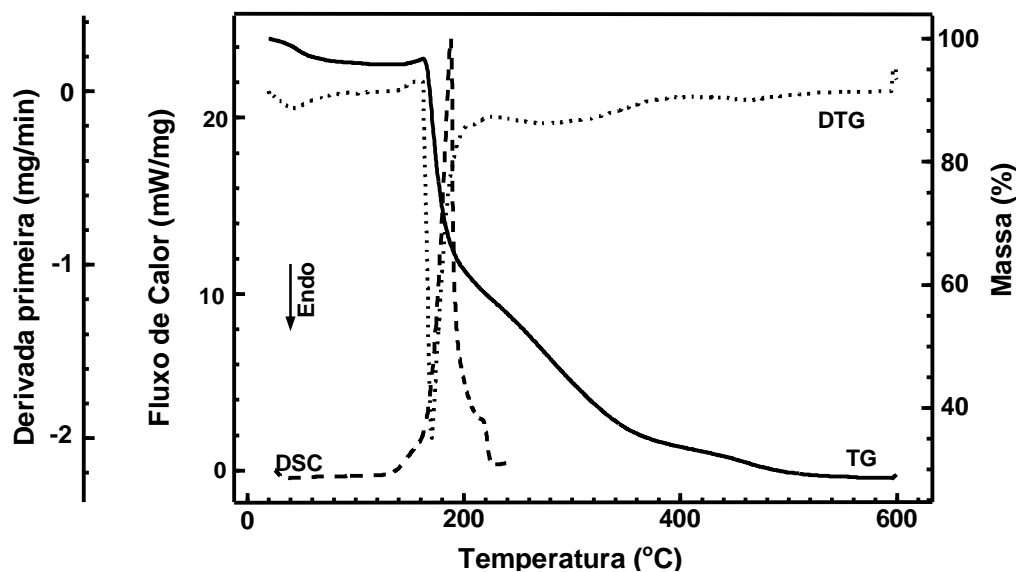


Figura 4.4. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECMBHT.

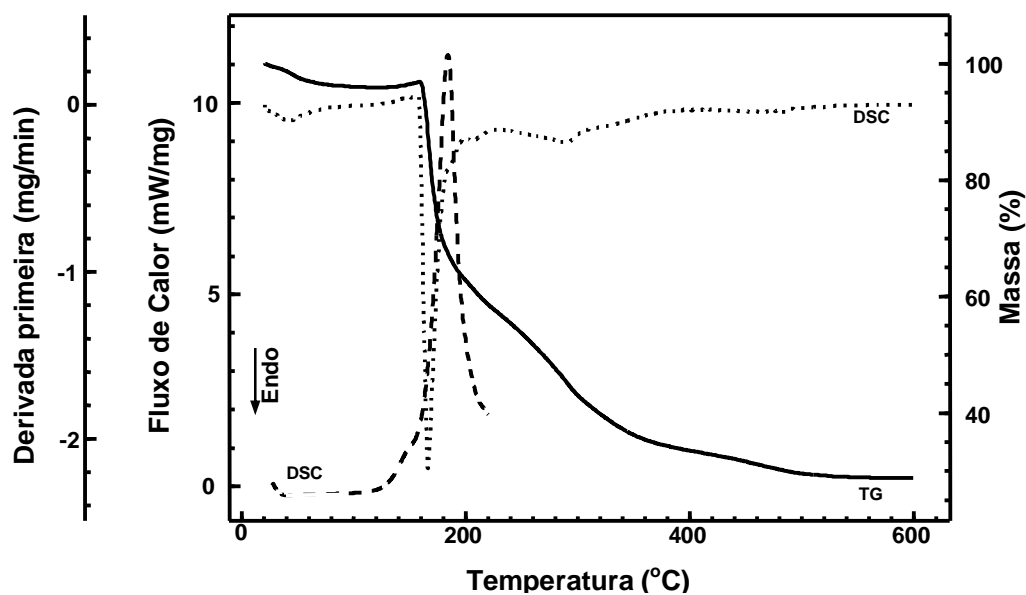


Figura 4.5. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECMTCF.

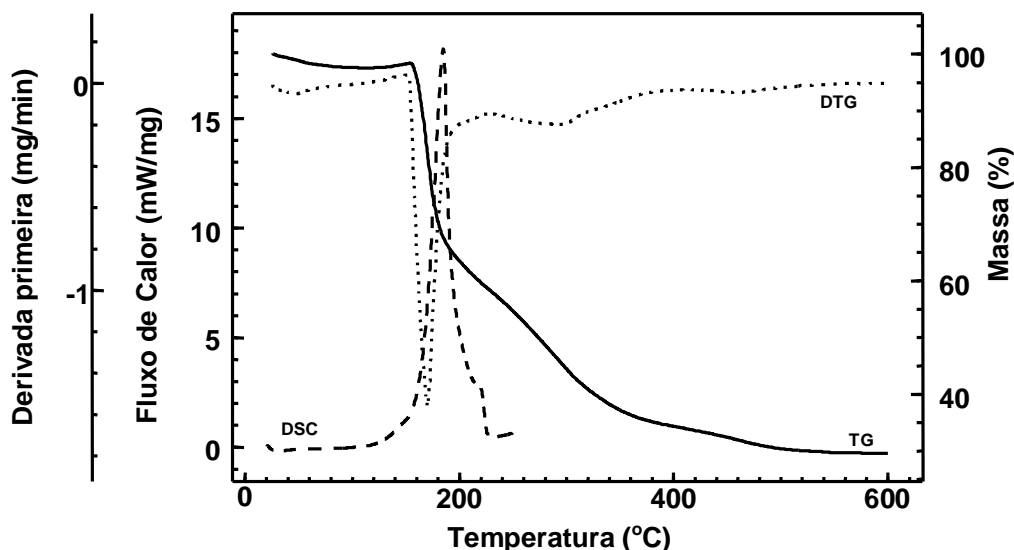


Figura 4.6. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECMAC.

A sobreposição das curvas DSC dessas três amostras juntamente com aquela da amostra ESECM (Figura 4.7) evidencia claramente a similaridade no comportamento térmico das mesmas.

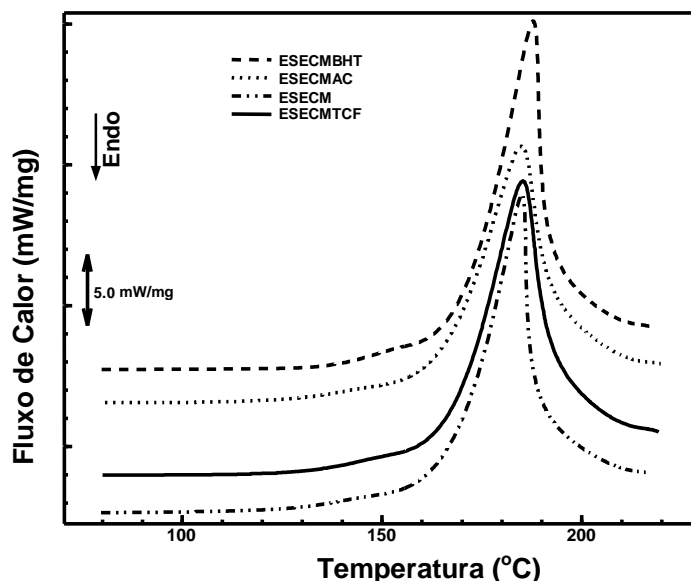


Figura 4.7. Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dos produtos: a) ESECMBHT; b) ESECMAC; c) ESECM; d) ESECMTCF

A amostra de ESECMAA apresentou um comportamento térmico distinto. As curvas TG/DTG (Figura 4.8) evidenciam entre 25 e 170°C uma perda de massa de 14,2% que pode ser associada à etapa de desidratação e a decomposição do propilenoglicol utilizado na dissolução do antioxidante. Em seguida, entre 170 e 176°C, pode-se estimar um ganho de massa de aproximadamente 0,04% devido ao início do processo oxidativo. Entre 176 e 550°C ocorre o processo de decomposição térmica do ESE, inicialmente com brusca perda de massa ($\Delta m = 34,7\%$) até 224°C e em seguida de forma mais branda e em duas etapas até 550°C ($\Delta m = 25,6\%$). A curva DSC (Figura 4.8) evidencia que o evento exotérmico, devido ao processo oxidativo, inicia-se numa temperatura maior (144°C) do que aquela observada para as amostras de ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMAC (~105°C). Em relação à amostra sem antioxidante (ESECM), observa-se uma pequena diminuição no valor de ΔH (2017 J/g). Porém, os dados de TG/DTG indicam uma menor quantidade de ESE. O fato do processo exotérmico para a amostra ESECMAA iniciar-se em temperatura maior em relação as amostras ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMAC indica que, provavelmente, esse antioxidante apresenta o efeito esperado, ou seja, minimiza o processo oxidativo. A sobreposição das curvas DSC dessas quatro amostras (Figura 4.9) juntamente com aquela da amostra ESECM permite uma melhor visualização do comportamento térmico das mesmas e evidencia claramente um comportamento térmico distinto da amostra ESECMAA em relação às outras.

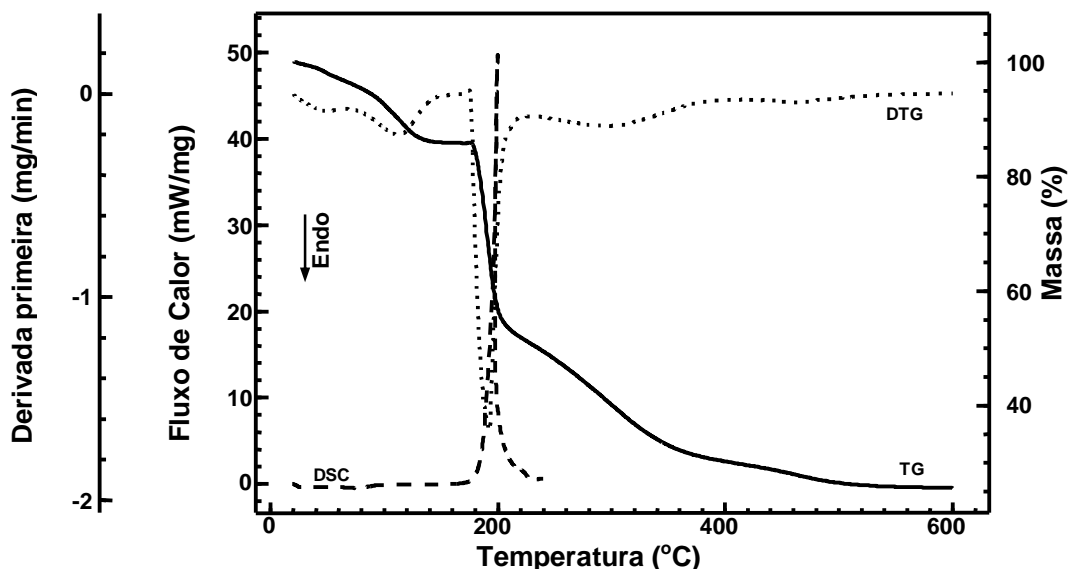


Figura 4.8. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECMAA.

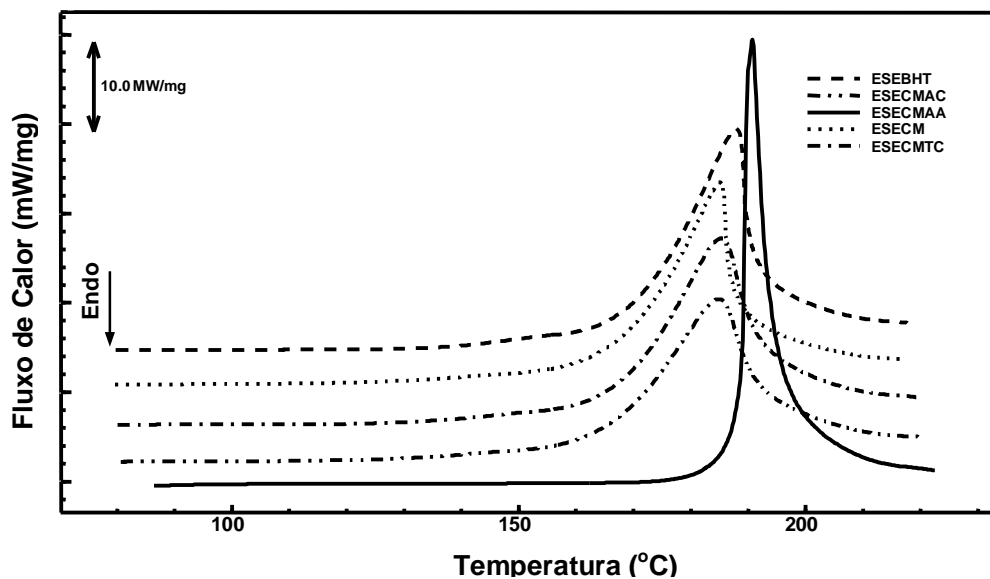


Figura 4.9. Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dos produtos: a) ESECBHT; b) ESECMAC; c) ESECMAA; d) ESECM; e) ESECMT

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.10) indicam que amostra de ESECMH₂O apresenta um comportamento térmico muito similar ao das amostras de ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMAC. As curvas TG/DTG evidenciam a etapa de desidratação entre 25 e 109°C, o ganho de massa de aproximadamente 0,75% entre 119 e 161°C devido ao processo oxidativo. O processo de decomposição térmica ocorre inicialmente com brusca perda de massa a partir de 161°C e em seguida de forma mais branda até 570°C. As curvas DSC evidenciam que o evento exotérmico, devido ao processo oxidativo, ocorre na mesma faixa de temperatura das três amostras (ESECMBHT, ESECMTCF e ESECMAC). Em relação à amostra sem antioxidante (ESECM), observa-se uma ligeira diminuição no valor de ΔH , mostrando que a quantidade de ESE presente na amostra altera a quantidade de calor liberado, ou seja, quanto menos ESE adsorvido menor será a quantidade de calor liberado. A sobreposição das curvas DSC das amostras ESECM e ESECMH₂O (Figura 4.11) permite uma melhor visualização e evidência claramente a diferença no comportamento térmico das mesmas.

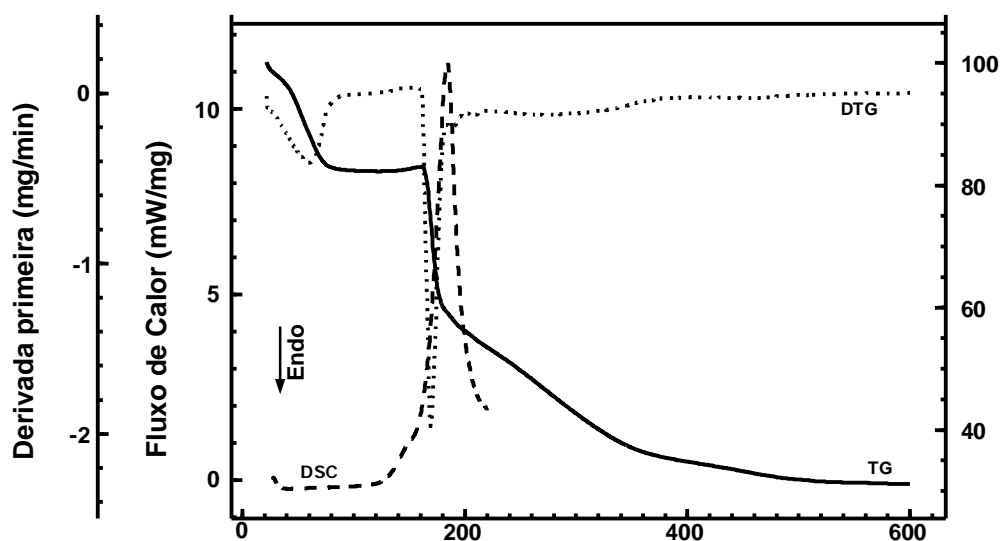


Figura 4.10. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min do produto ESECMH₂O.

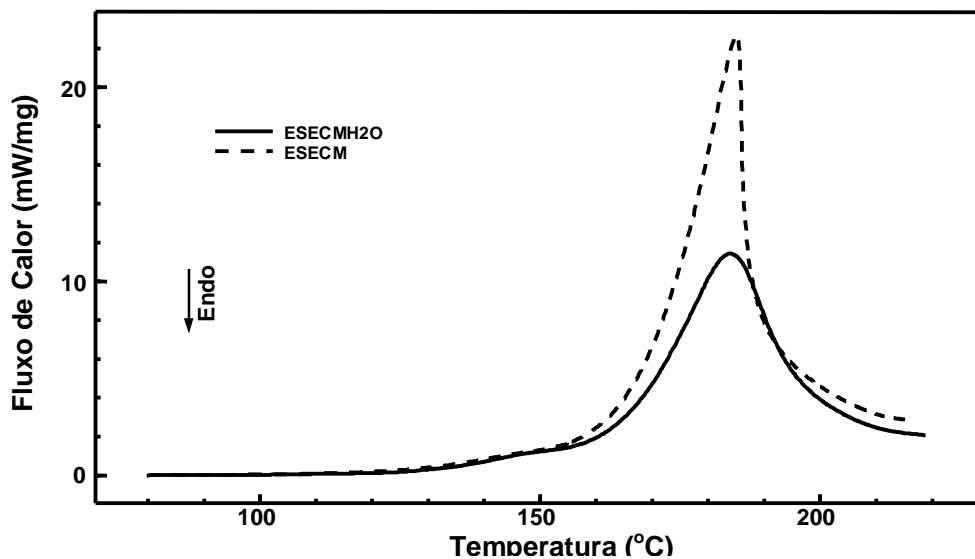


Figura 4.11. Sobreposição das curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dos produto: ESECMH₂O e ESECM

As curvas TG/DTG e DSC da amostra de CM estão ilustradas na Figura 4.12. As curvas TG/DTG evidenciam perda de massa ($\Delta m = 7,4\%$) entre 25 e 200°C devido à etapa de desidratação (eliminação de água livre e/ou superficial) e entre 200 e 600°C uma perda de massa de 2,2%. A curva DSC, obtida até 220°C, mostra o processo referente à perda de água e não evidencia qualquer processo associado à liberação de calor.

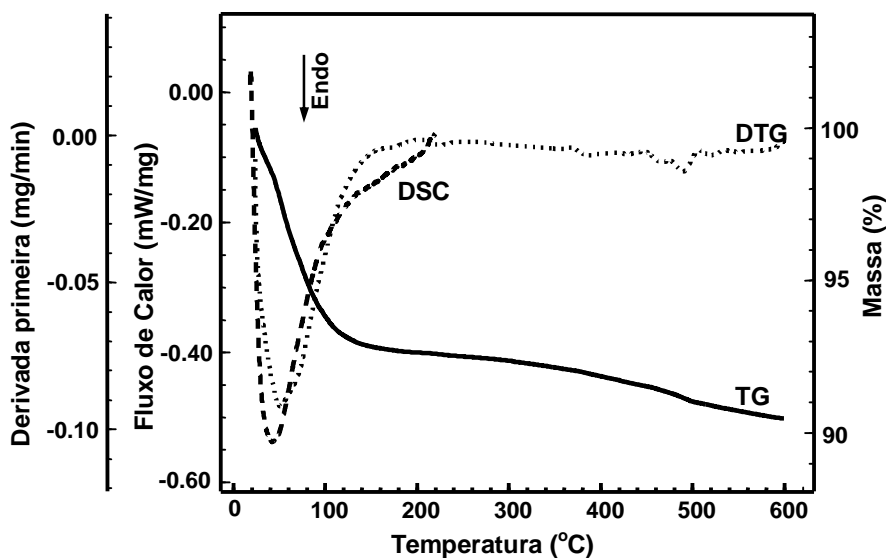


Figura 4.12. Curvas TG/DTG e DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do produto CM.

Tabela 4.1. Dados extraídos das curvas TG/DTG

amostra	% Δm_1	% Δm_2 (oxidação)	% Δm_3	% Δm_4	%ESE	%CM
ESE	-2,3 (25-128°C)	0,09 (128-165°C)	-79,3 (165-387°C)	-18,4 (165-600°C)	97,6	0
ESECM	-2,2 (25-114°C)	1,03 (114-161°C)	-39,7 (161-225°C)	-29,1 (225-600°C)	67,8	30,1
ESECMBHT	-4,3 (25-134°C)	0,90 (134-163°C)	-38,9 (163-224°C)	-28,1 (224-600°C)	67,1	28,6
ESECMTCF	-4,2 (25-118°C)	0,95 (118-159°C)	-39,7 (159-230°C)	-28,3 (230-600°C)	67,1	28,8
ESECMAC	-2,5 (25-113°C)	0,85 (113-154°C)	-39,8 (154-270°C)	-28,9 (227-600°C)	67,9	29,5
ESECMAA	-14,2 (25-170°C)	0,04 (170-176°C)	-34,7 (176-224°C)	-25,6 (224-600°C)	60,2	25,6
ESECMH ₂ O	-17,8 (25-119°C)	0,74 (119-161°C)	-26,8 (161-202°C)	-24,9 (202-600°C)	51,0	31,2
CM	-7,4 (25-200°C)	-	-	-2,2 (200-600°C)	-	92,6

Tabela 4.2. Dados extraídos das curvas DSC para a etapa de oxidação das amostras.

amostra	T (°C) Início da exoterma	T _{onset} (°C)	ΔH (J g ⁻¹ de amostra)	T _{pico} (°C)
ESE	102,4	182,7	1741	241,0
ESECM	103,3	163,0	2128	185,0
ESECMBHT	103,8	162,0	2382	188,0
ESECMTCF	103,5	163,0	2306	185,3
ESECMAC	100,5	162,5	2191	185,0
ESECMAA	144,5	187,0	2014	191,0
ESECMH ₂ O	96,5	157,0	1539	184,0
CM	-	-	-	-

A comparação direta entre as curvas TG/DTG e DSC evidencia que a rápida e acentuada perda de massa ocorre com grande liberação de calor. Tal comportamento térmico sugere que esse produto, dependendo das condições de manuseio e armazenagem, pode sofrer processo de auto-aquecimento, conduzindo a uma rápida degradação. O alto valor de ΔH (2128 J/g), calculado para amostra de ESECM a partir da exoterma observada na curva DSC, reforça os indícios de autodegradação térmica do produto.

No caso das amostras que contém antioxidantes observa-se que para a amostra ESECMAA praticamente não ocorreu ganho de massa, indicando que a adição de ácido ascórbico contribuiu de forma positiva, minimizando o efeito oxidativo. Diante destes resultados fez-se uma avaliação preliminar a partir de ensaios isotérmicos por DSC empregando as amostras ESECM e ESECMAA. Foram obtidas curvas DSC, mantendo-se isotermas próximas à temperatura de degradação oxidativa dos materiais, conforme descrito no item 3.3.2. As Figuras 4.13 e 4.15, respectivamente, ilustram as sobreposições das curvas DSC das amostras ESECM e ESECMAA. A partir dessas curvas foi possível construir os gráficos de Arrhenius de $\ln t$ vs $1/T(K)$, ilustrados nas Figuras 4.14 e 4.16, respectivamente, para as amostras ESECM e ESECMAA, de onde se pôde estimar o tempo de vida do produto.

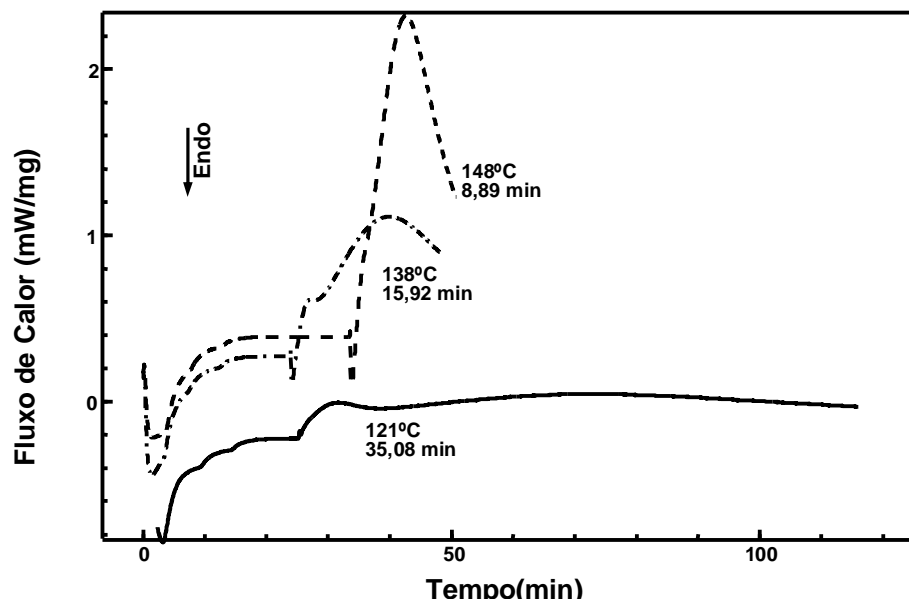


Figura 4.13. Sobreposição das curvas DSC isotérmicas – amostra ESECM

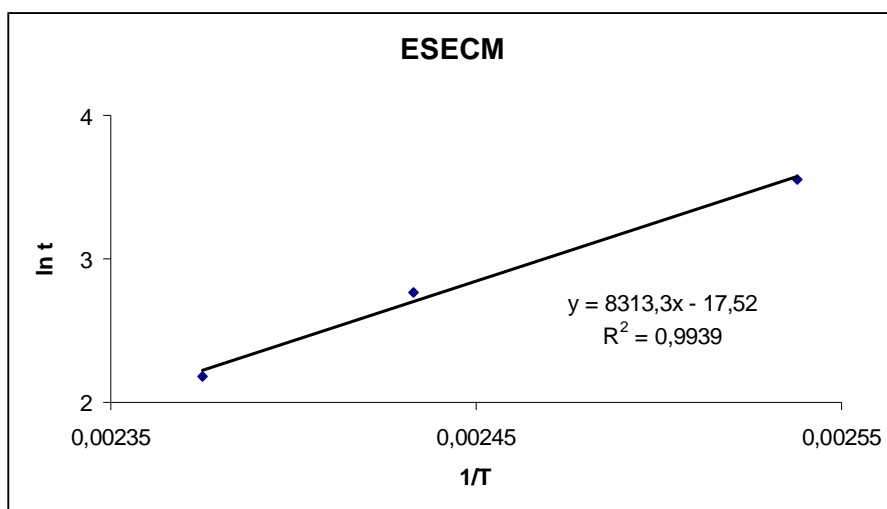


Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas DSC obtidas sob condições isotérmicas para a amostra ESECM

Tabela 4.3. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECM

T (°C)	T (K)	1/T	Dias
30	303	0,003300	14
40	313	0,003195	6
50	323	0,003096	2,5

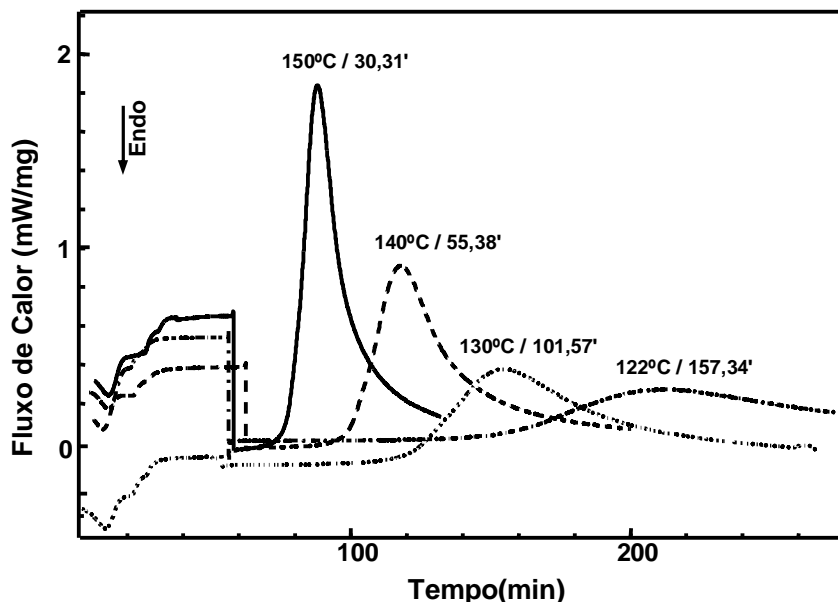


Figura 4.15. Sobreposição das curvas DSC isotérmicas – amostra ESECMAA

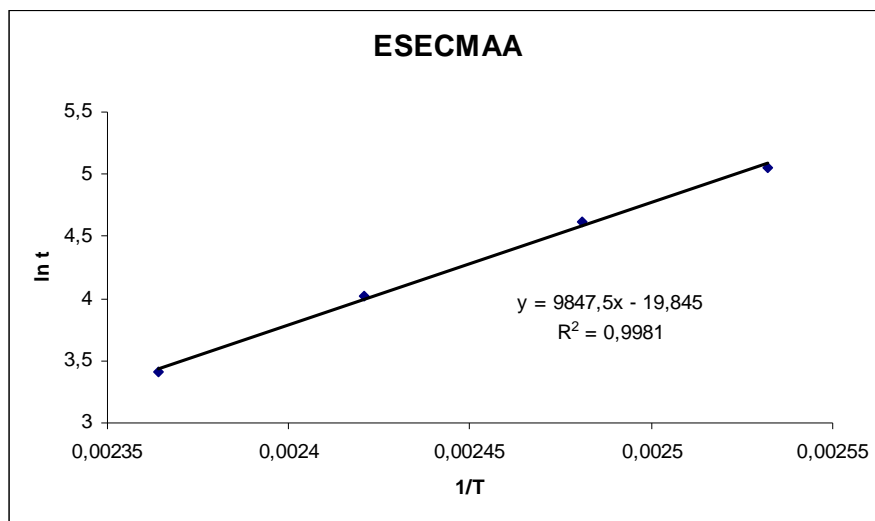


Figura 4.16. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas DSC obtidas sob condições isotérmicas para a amostra ESECMAA

Tabela 4.4. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECMAA

T (°C)	T (K)	1/T	Dias
30	303	0,003300	217
40	313	0,003195	77
50	323	0,003096	29

A partir da Figura 4.14 pode-se observar que a amostra adsorvida sem adição de antioxidante (ESECM) resistiria apenas 2,5 dias na temperatura de 50°C (Tabela 4.3). Enquanto que, observando a Figura 4.16 que ilustra o comportamento da amostra que contém 0,006% de ácido ascórbico (ESECMAA), verifica-se que esta resistiria 29 dias nesta mesma temperatura (Tabela 4.4). Portanto, pode-se concluir que a adição de antioxidante produz um efeito positivo na amostra adsorvida em composto mineral.

Nesse estudo preliminar, os resultados de TG/DTG e DSC de cada amostra e aqueles encontrados, aplicando o método isotérmico por DSC para as amostras ESECM e ESECMAA, sugeriram uma ampliação do estudo termoanalítico, levando-se em conta o efeito provocado pela adição de antioxidante. Para isso optou-se por empregar métodos cinéticos isotérmicos por termogravimetria, visando à determinação de parâmetros para se estimar o tempo de vida do produto e em quais condições poder-se-ia evitar o processo oxidativo, garantindo assim a segurança de manuseio, estocagem e aplicação do produto.

Para prosseguir, amostras simuladas, conforme listadas na Tabela 3.4 (identificadas na Tabela 3.5), foram estudadas empregando uma termobalança da marca Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851^e nas mesmas condições descritas no Capítulo 3. Para tal estudo, além do tipo de antioxidante a ser adicionado foi testado um outro composto mineral.

4.3. Avaliação do Produto Adsorvido no Composto Mineral A e no Composto Mineral B

Dada a preocupação com a procedência do composto mineral, foram selecionados dois compostos minerais CM-A e CM-B conforme mencionado anteriormente com diferentes áreas superficiais. Para esta avaliação foram preparadas doze amostras com alto teor de antioxidante, variando-se o tipo do composto mineral utilizado para adsorção e o tipo de

antioxidante (Tabela 3.4 e 3.5). As curvas TG/DTG estão ilustradas nas Figuras de 4.17 a 4.28 e os resultados termogravimétricos listados na Tabela 4.5.

A amostra ESECMA corresponde ao produto adsorvido no composto mineral A e o comportamento térmico foi discutido no item 4.2 (pag. 45), na ocasião a amostra foi codificada como ESECM. Nesse momento, recebe o código ESECMA para diferenciar da amostra que apresenta o composto mineral B (ESECMB). A Figura 4.17 ilustra as curvas TG/DTG da amostra ESECMA (segunda preparação) e o seu comportamento térmico já foi discutido, conforme mencionado anteriormente. A Figura 4.18 ilustra as curvas TG/DTG da amostra ESECMB (produto adsorvido no composto mineral B), o comportamento térmico é muito similar aquele evidenciado para a amostra ESECMA. Contudo, para essa amostra, além do ganho de massa, devido ao processo oxidativo ser menor, a primeira etapa de decomposição térmica ocorreu de forma menos acentuada (a curva DTG da amostra ESECMA apresenta o pico mais estreito, faixa de 168 a 216°C. Enquanto para a amostra ESECMB o pico é mais largo, está na faixa de 174 a 260°C), indicando que o composto mineral B apresenta propriedades que de certa forma minimizam a oxidação do produto em relação ao composto mineral A, e, conseqüentemente, reduzem o risco de auto-ignição.

Os laudos de análise enviados pelos fabricantes indicam que o composto mineral A apresenta uma maior quantidade de Fe (574 ppm) em relação ao composto mineral B (29 ppm de Fe). O Fe pode catalisar o processo de oxidação e por isso, no caso da amostra preparada com o composto mineral A, o processo oxidativo é mais acentuado (maior ganho de massa). Os dados termogravimétricos para ambas as amostras estão listados na Tabela 4.5.

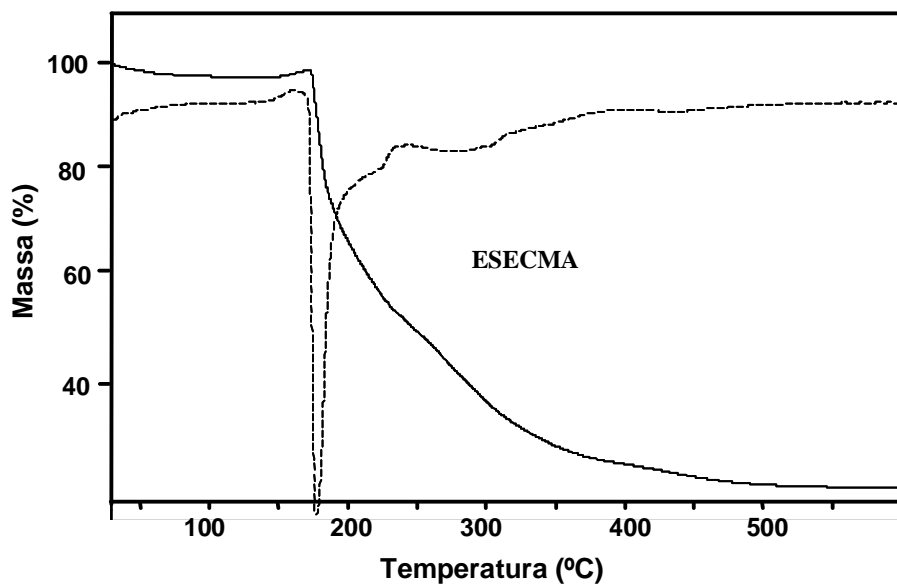


Figura 4.17. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ESECMA

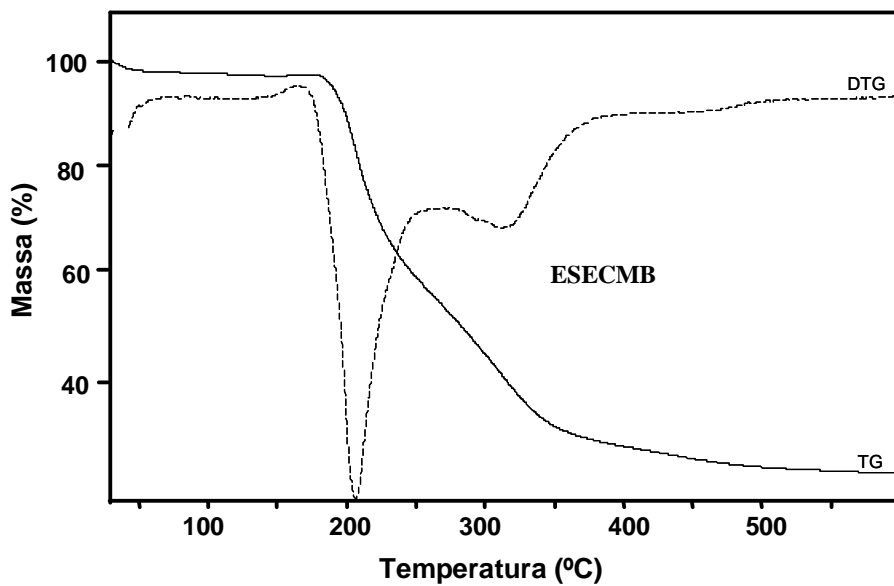


Figura 4.18. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ESECMB

As curvas TG/DTG (Figura 4.19) da amostra ABHTc1 apresentou uma etapa de desidratação entre 25 e 100°C, seguida de uma pequena perda de massa entre 100 e 172°C ($\Delta m_{\text{total}} = 3,14\%$). Entre 172 e 185°C observa-se um ganho de massa de aproximadamente 0,49% devido ao processo oxidativo. Entre 185 e 590°C ocorre o processo de decomposição térmica. Inicialmente, entre 185 e 230°C, a perda de massa ocorre rapidamente ($\Delta m = 38,65\%$) e em seguida até 590°C o processo ocorre mais lentamente.

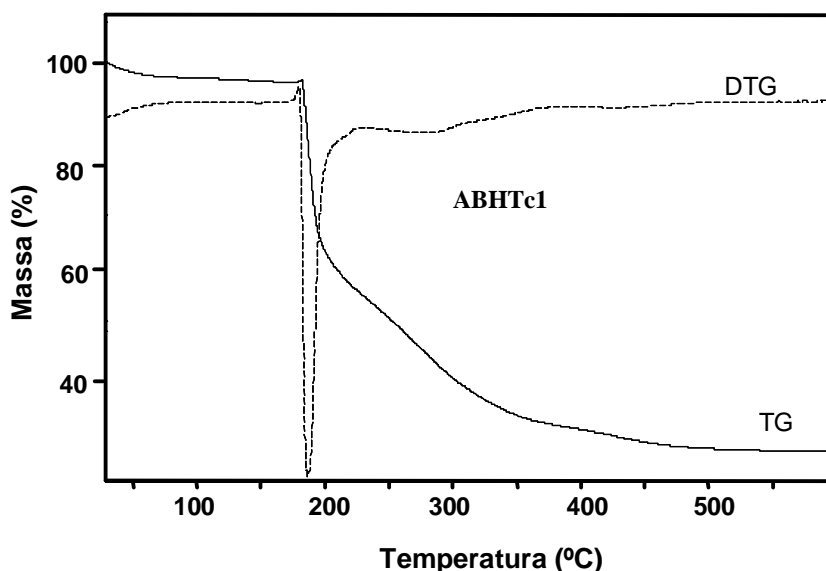


Figura 4.19. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHTc1

As curvas TG/DTG (Figura 4.20) da amostra BBHTc1 apresentou uma etapa de desidratação entre 25 e 100°C, seguida de uma perda de massa entre 100 e 175°C ($\Delta m_{\text{total}} = 2,69\%$). Entre 175 e 191°C observa-se um ganho de massa de aproximadamente 0,23% devido ao processo oxidativo. Entre 191 e 590°C ocorre o processo de decomposição térmica em três etapas, sendo que as duas primeiras ocorrem mais rapidamente (191 até 252°C com Δm de 31,96% e entre 252 e 350°C com Δm de 28%) e a terceira mais lentamente (entre 350 e 550°C com Δm de 6%).

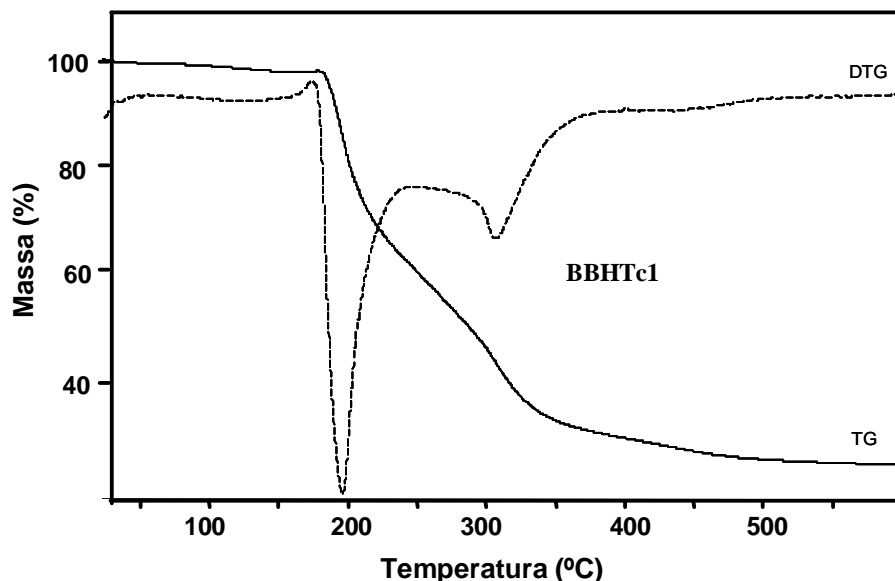


Figura 4.20. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da BBHTc1

Comparando os perfis termogravimétricos das amostras ABHTc1 e BBHTc1, as diferenças observadas estão no menor ganho de massa que ocorreu no caso da amostra BBHTc1, que também é a amostra onde a primeira etapa de decomposição térmica ocorreu de forma menos acentuada (vide largura nas curvas DTG). Essa observação indica que nesse caso o produto adsorvido no composto mineral B, na presença de BHT, torna-se mais estável do que quando adsorvido no composto mineral A na presença do mesmo antioxidante.

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente, para as amostras ABHAc1 e BBHAc1, mostram um comportamento térmico muito similar entre 25 e 202°C. O processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas entre 202 e 590°C, sendo que para a amostra BBHAc1 as três etapas ocorreram de forma mais rápidas e definidas, enquanto para a amostra ABHAc1 apenas a primeira etapa ocorreu rapidamente, as outras duas etapas ocorreram mais lentamente. Nesse caso, para ambas as amostras não se observou ganho de massa devido ao processo oxidativo.

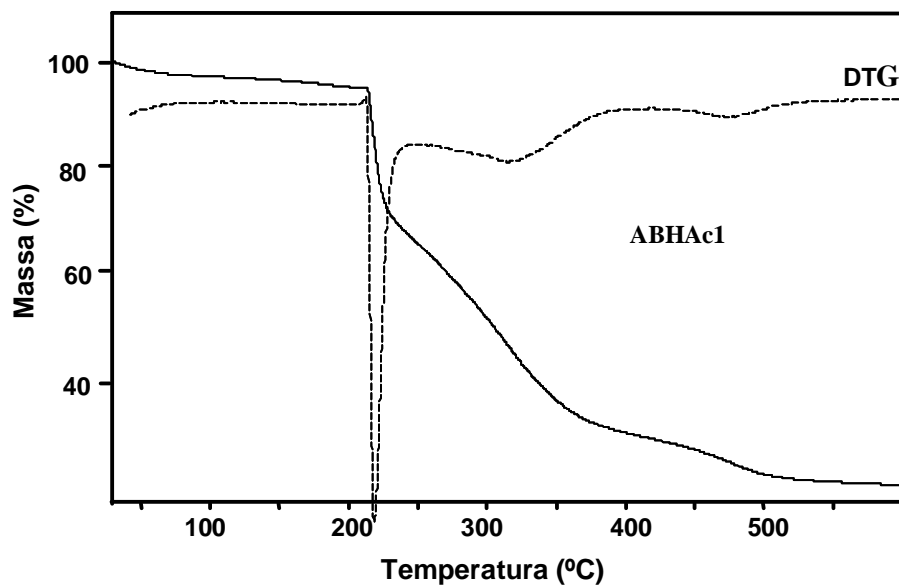


Figura 4.21. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc1

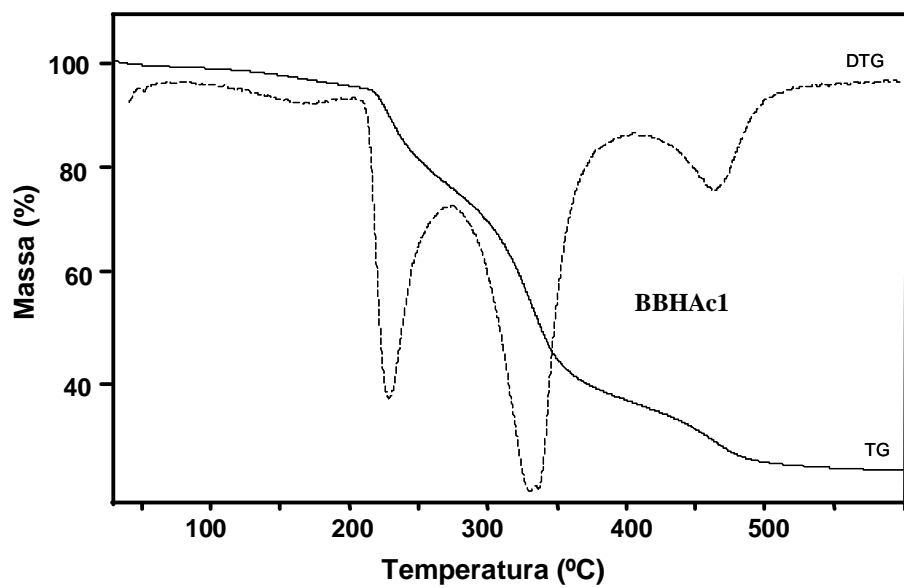


Figura 4.22. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc1

As curvas TG/DTG das amostras AAaCl e BAaCl ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.23 e 4.24 evidenciam que essas amostras apresentam comportamento térmico muito similar. Inicialmente ocorreu perda de massa devido à etapa de desidratação e eliminação do propilenoglicol. Porém, a etapa de decomposição térmica do produto na amostra BAaCl ocorreu, cerca de 30°C, acima em relação àquela observada para amostra AAaCl. Isso indica que o produto adsorvido no composto mineral B é mais estável termicamente.

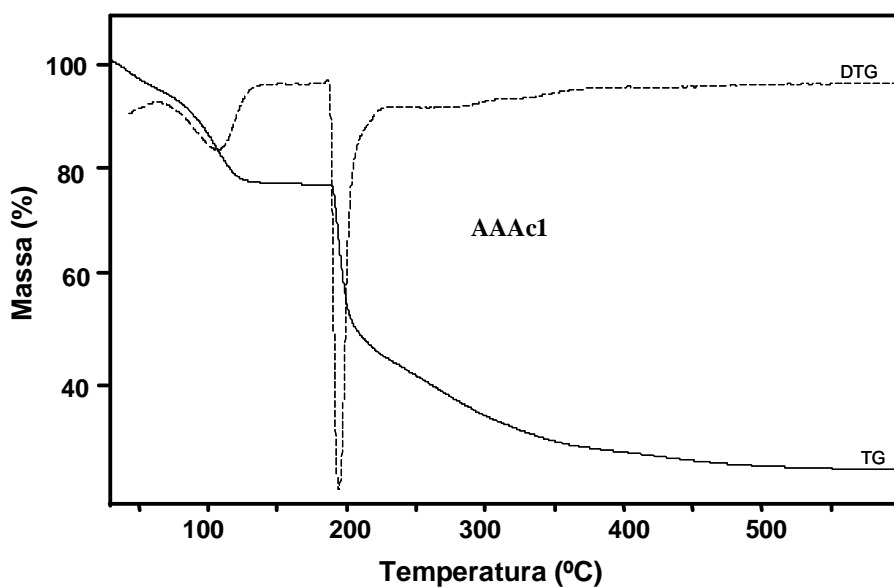


Figura 4.23. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAaCl

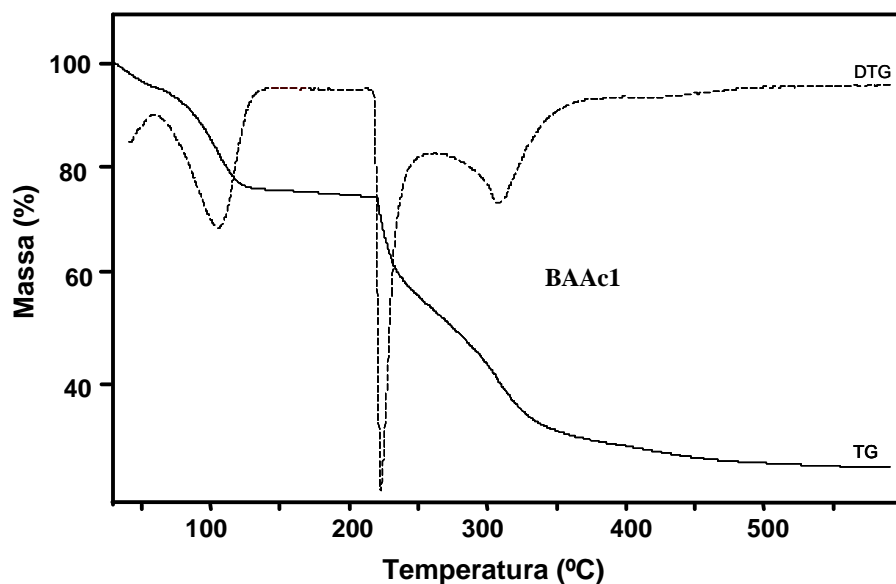


Figura 4.24. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da BAAc1

As curvas TG/DTG das amostras ATCFc1 e BTCFc1 ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.25 e 4.26 evidenciam que essas amostras apresentam comportamento térmico muito similar. Inicialmente ocorreu perda de massa devido à etapa de desidratação. Não é observado ganho de massa em ambos os casos, devido a processos oxidativos. Por outro lado, o produto adsorvido no composto mineral B é mais estável termicamente, visto que a etapa de decomposição térmica para essa amostra ocorreu, cerca de 25°C acima em relação aquela para a amostra ATCFc1.

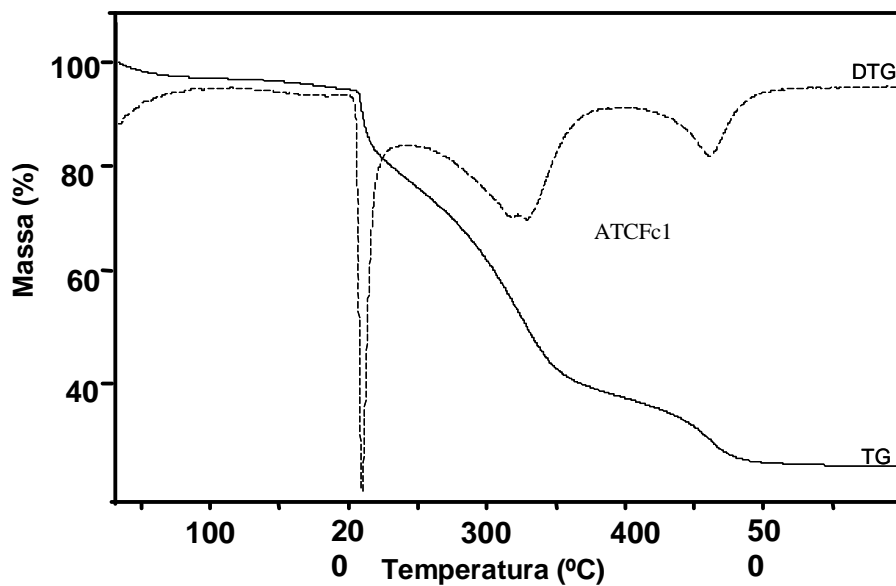


Figura 4.25. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc1

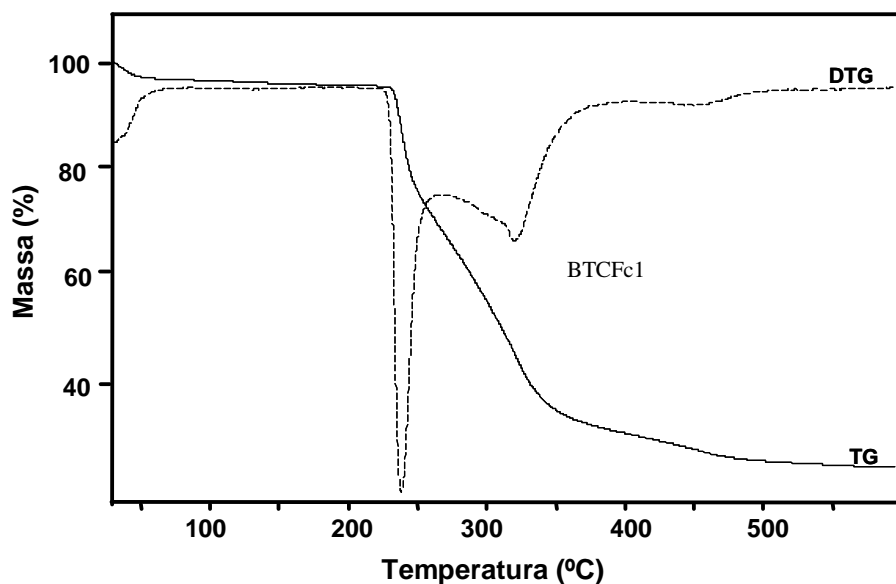


Figura 4.26. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc1

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 4.27 e 4.28 para as amostras AACc1 e BACc1 evidenciam inicialmente pequena perda de massa devido à etapa de desidratação até 100°C. Em ambos os casos não se observou ganho de massa e o processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas distintas, iniciando próximo a 150°C. Porém, o perfil de

decomposição térmica é diferente para ambas as amostras, enquanto para a amostra AACc1 a perda de massa é pequena entre 150 e 200°C ($\Delta m = 3\%$), para a amostra BACc1 é cerca de 20%. Nesse caso, para esse antioxidante, diferentemente dos casos anteriores, o produto mostrou-se mais estável quando adsorvido no composto mineral A.

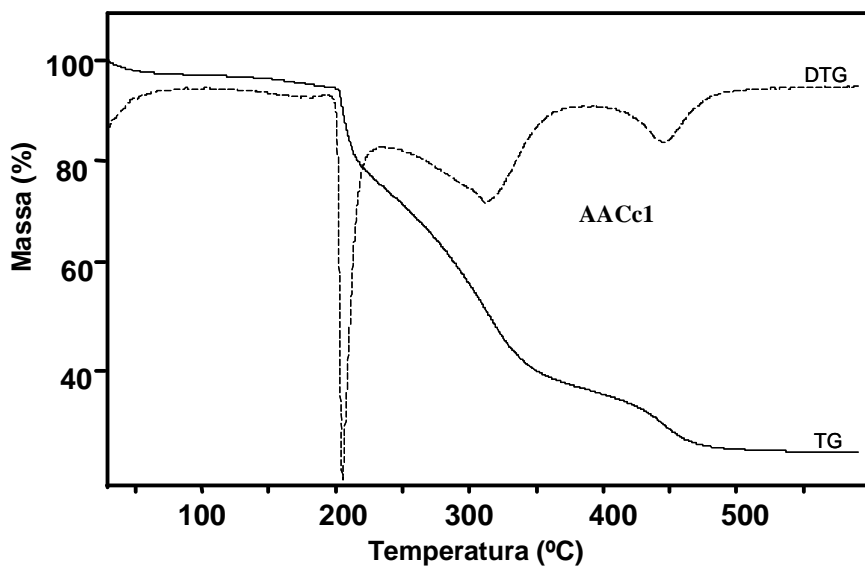


Figura 4.27. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc1

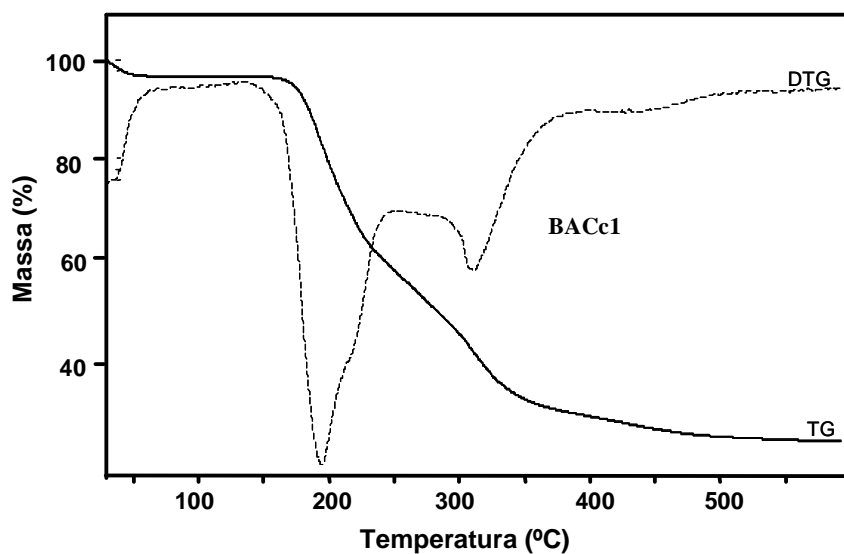


Figura 4.28. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BACc1

Tabela 4.5. Resultados das curvas de TG

Amostra	% Δm_1	% Δm_2 (oxidação)	% Δm_3	% Δm_4	%ESE	%CM
ESECMA	-1,71 (25-136)	1,06 (136-168)	-36,75 (168-216)	-32,66 (216-590)	68,35	29,94
ESECMB	-1,75 (25-146)	0,27 (146-174)	-37,25 (174-260)	-30,12 (260-590)	67,10	31,15
ABHTc1	-3,14 (25-172)	0,49 (172-185)	-38,65 (185-230)	-27,76 (230-590)	65,92	30,94
BBHTc1	-2,69 (25-175)	0,23 (175-191)	-31,96 (191-252)	-33,71 (252-590)	65,44	31,87
ABHAc1	-2,81 (25-202)	----	-39,63 (202-255)	-27,12 (255-590)	66,72	30,47
BBHAc1	-21,11 (25-273)	----	-36,34 (273-405)	-11,48 (405-596)	64,43	31,07
AAAc1	-21,50 (25-150)	----	-3,00 (150-200)	-46,72 (200-590)	66,29	28,82
BAAc1	-22,67 (25-212)	----	-19,10 (212-263)	-27,70 (263-590)	65,55	30,53
ATCFc1	-20,91 (25-245)	----	-36,69 (245-393)	-12,46 (393-590)	66,06	29,94
BTCFc1	-27,12 (25-266)	----	-35,62 (266-385)	-6,87 (385-590)	66,16	30,39
AACc1	-21,75 (25-237)	----	-36,47 (237-394)	-11,29 (394-590)	65,78	30,49
BACc1	-38,21 (25-256)	----	-24,59 (256-384)	-5,50 (384-590)	65,84	31,70

As amostras ABHTc1 e BBHTc1 foram preparadas com a mesma quantidade de BHT (0,67%) e os resultados mostraram um menor ganho de massa para a amostra BBHTc1, preparada com o composto mineral B. As amostras ABHAc1 e BBHAc1 preparadas com as mesmas quantidades de BHA não apresentaram processo de oxidação, pois não foi evidenciado ganho de massa antes do início do processo de decomposição térmica. O mesmo ocorreu para as amostras AAAc1, BAAc1, ATCFc1, BTCFc1, AACc1 e BACc1 onde foram adicionados como antioxidantes ácido ascórbico (0,96%), tocoferol (2,19%) e ácido cítrico (2,57%). Desse modo, observou-se que a maioria das amostras preparadas e avaliadas, nesse segundo teste, não apresentaram o ganho de massa que caracteriza o processo oxidativo. No entanto, a utilização do composto mineral B não gera um produto com o mesmo aspecto em relação aqueles obtidos com

o composto mineral A. O produto obtido com o composto mineral B apresentou-se úmido, que o deixava empedrado e inviabilizava a adição do ativo em quantidade necessária para o atendimento da especificação final.

Apesar da maioria das amostras não apresentarem ganho de massa por TG/DTG, deve-se considerar que as amostras foram preparadas com altos teores de antioxidantes, por exemplo, no caso do BHA 50 vezes o limite permitido pela legislação alimentícia. Portanto, torna-se necessário desenvolver um estudo com quantidades de antioxidante dentro dos limites permitidos pela legislação. Então os itens 4.4 e 4.5 apresentam os resultados do comportamento térmico das amostras do produto adsorvido nos compostos minerais A e B na presença dos antioxidantes BHA, ácido ascórbico, tocoferol e ácido cítrico em duas concentrações distintas (c2 e c3), mas que obedecem aos limites estabelecidos pela legislação. As composições empregadas estão listadas na Tabela 3.4. As curvas TG/DTG foram obtidas em duplicata e estão apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.36 e nas Figuras 4.37 a 4.44, respectivamente, para as amostras adsorvidas nos compostos minerais A e B.

4.4. Avaliação do produto adsorvido no composto mineral A variando a concentração dos antioxidantes

4.4.1. Produto adsorvido no composto mineral A na presença de BHA

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral A na presença de BHA com concentração c2 (ABHAc2) e c3 (ABHAc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.29 e 4.30. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.6. Inicialmente pode-se observar que os resultados mostram alta reprodutibilidade, praticamente não há discordância entre os resultados obtidos usando a mesma

concentração. Entre as amostras preparadas com as concentrações de BHA c2 e c3, as curvas TG/DTG evidenciaram comportamentos térmicos muito similares, indicando que para esse antioxidante, concentração maior (c2) não minimiza o efeito oxidativo (Δm_2 com cerca de 0,2%).

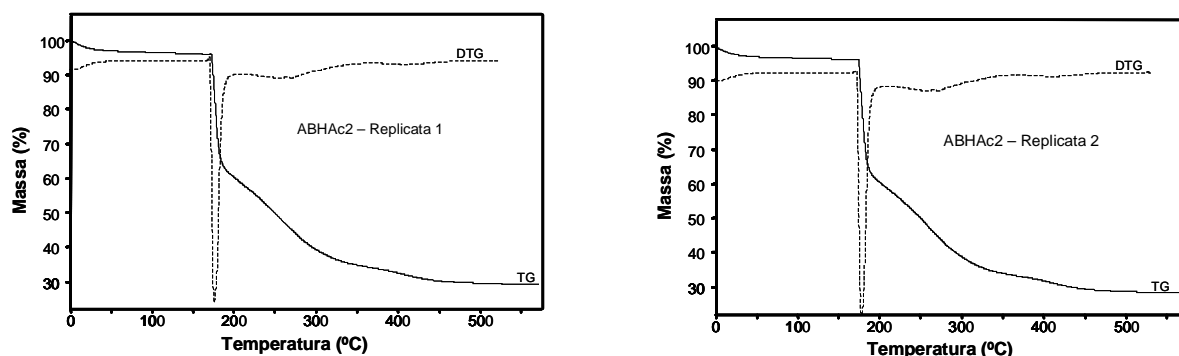


Figura 4.29. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc2 – Replicatas 1 e 2

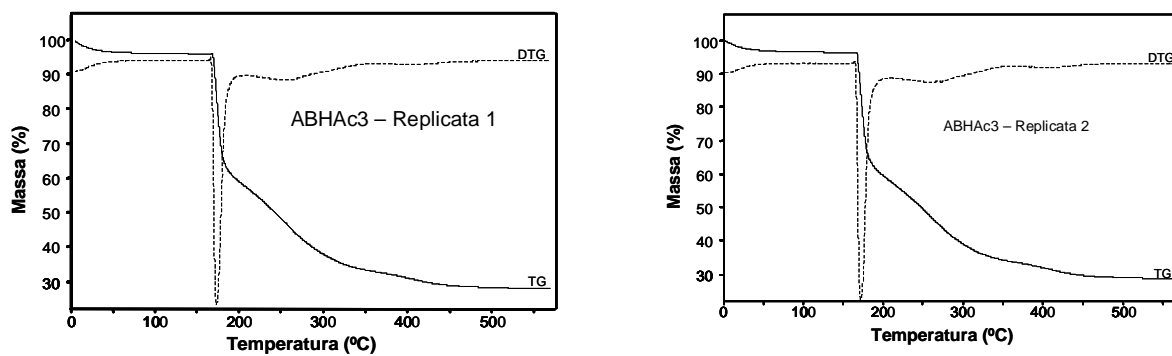


Figura 4.30. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ABHAc3 - Replicatas 1 e 2

4.4.2. Produto adsorvido no composto mineral A na presença de ácido ascórbico

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral A na presença de ácido ascórbico com concentração c2 (AAAc2) e c3 (AAAc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.31 e 4.32. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.6. Similarmente ao caso anterior pode-se observar que os resultados obtidos para as amostras de mesma concentração de antioxidantes são reprodutíveis, principalmente no caso das amostras com concentração c3. Neste caso, pode-se observar que a amostra com concentração maior de ácido ascórbico apresentou menor ganho de massa (entre 0,25 e 0,37% contra 0,57%), ou seja, minimizou o efeito oxidativo.

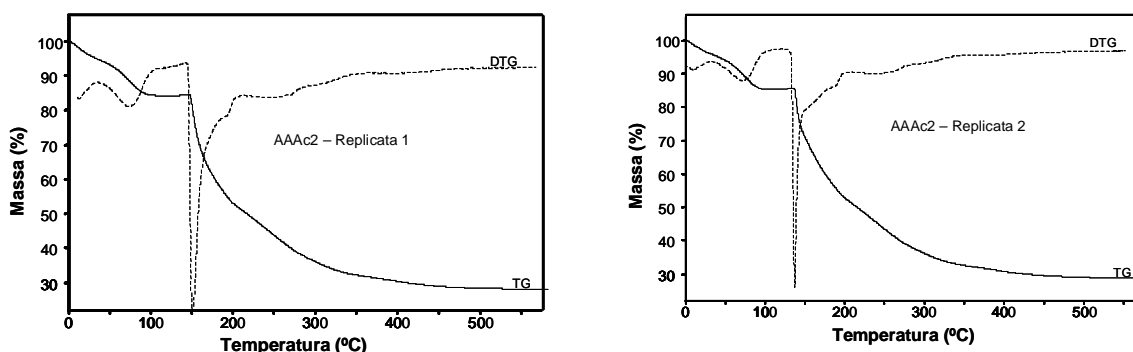


Figura 4.31. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAAC2 - Replicatas 1 e 2

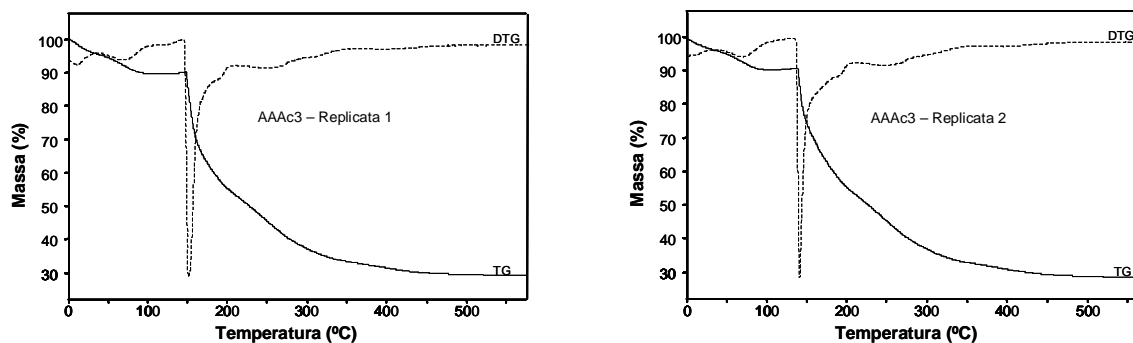


Figura 4.32. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AAAC3 - Replicatas 1 e 2

4.4.3. Produto adsorvido no composto mineral A na presença de tocoferol

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral A na presença de tocoferol com concentração c2 (ATCFc2) e c3 (ATCFc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.33 e 4.34. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.6. Pode-se observar reprodutibilidade entre os resultados obtidos para as amostras de mesma concentração de antioxidantes, principalmente no caso das amostras com concentração c2. Neste caso, pode-se observar que a amostra com concentração maior de tocoferol apresentou menor ganho de massa (0,39 contra 0,57 a 0,68%), ou seja, minimizou o efeito oxidativo

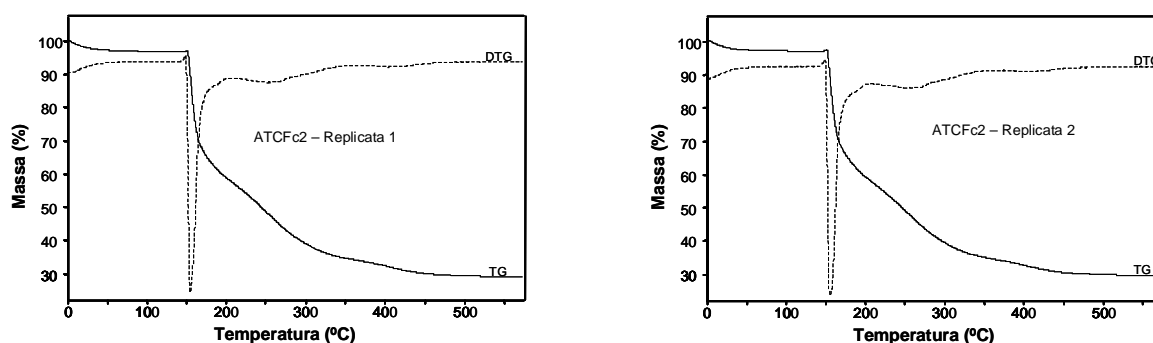


Figura 4.33. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc2 - Replicatas 1 e 2

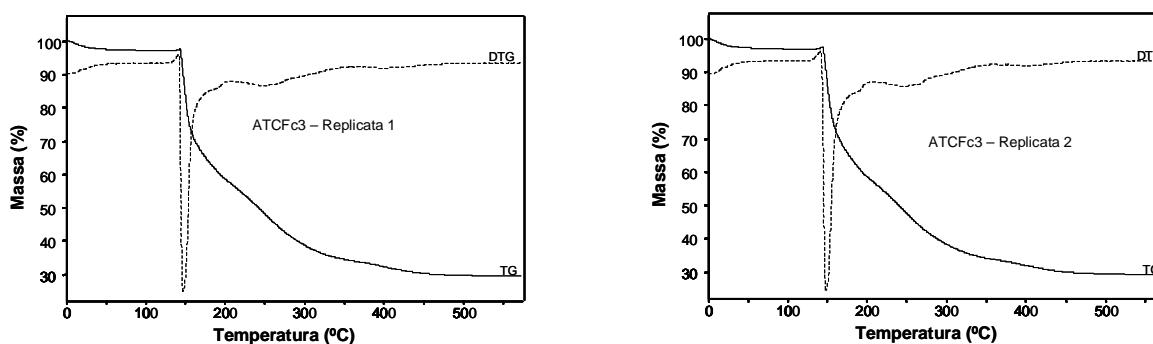


Figura 4.34. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da ATCFc3 - Replicatas 1 e 2

4.4.4. Produto adsorvido no composto mineral A na presença de ácido cítrico

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral A na presença de ácido cítrico com concentração c2 (AACc2) e c3 (AACc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.45 e 4.46. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.6. Neste caso, pode-se observar que em ambas as concentrações não foi observado ganho de massa nas curvas TG/DTG, indicando que esse antioxidante minimizou o efeito oxidativo

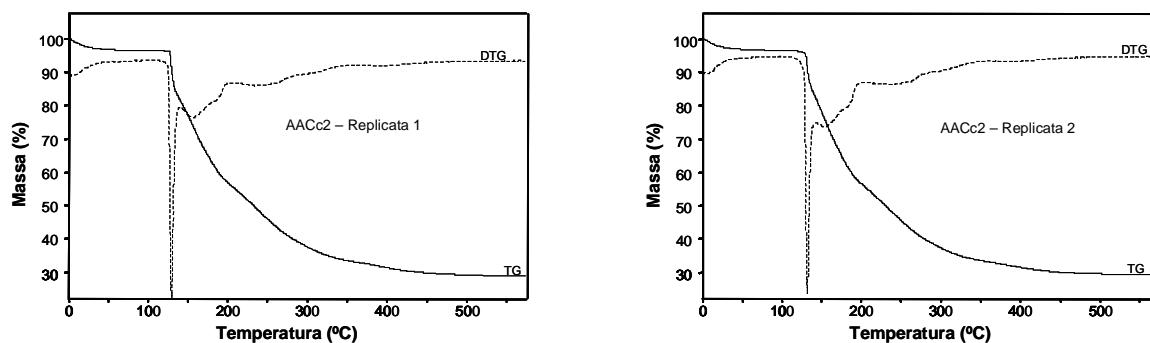


Figura 4.35. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc2 - Replicas 1 e 2

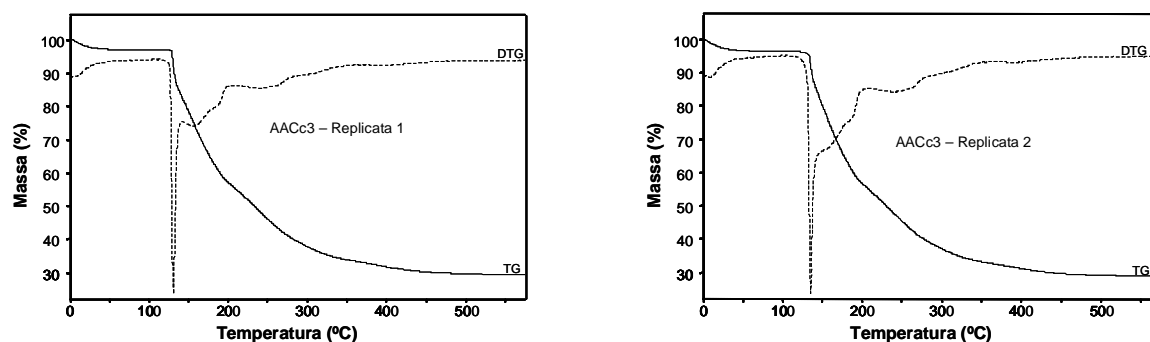


Figura 4.36. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da AACc3 - Replicas 1 e 2

Tabela 4.6. Amostras de ESE avaliando variação de massa (Δm) e faixas de temperatura do evento em amostras com diferentes quantidades de antioxidantes e com CM-A – Resultados de TG em duplicata – Curvas Dinâmicas

Amostra	%Δm_1 Faixa T	%Δm_2 Faixa T	%Δm_3 Faixa T	%Δm_4 Faixa T	% ESE	% CM
ABHAc2	-3,12 (25-195)	0,17 (195-203)	-36,52 (203-232)	-30,94 (232-590)	67,29	29,59
	-3,38 (25-195)	0,16 (195-205)	-36,82 (205-234)	-30,68 (234-590)	67,34	29,28
ABHAc3	-2,90 (25-188)	0,22 (188-197)	-36,45 (197-226)	-30,57 (226-590)	66,80	30,30
	-3,24 (25-187)	0,18 (187-197)	-36,59 (197-227)	-30,58 (227-590)	66,99	29,77
AAAc2	-15,23 (25-148)	0,37 (148-176)	-29,59 (176-218)	-26,70 (218-590)	55,92	28,85
	-14,15 (25-132)	0,25 (132-161)	-29,54 (161-215)	-26,99 (215-590)	56,28	29,57
AAAc3	-10,04 (25-151)	0,58 (151-178)	-33,29 (178-219)	-28,16 (219-590)	60,87	29,09
	-8,97 (25-131)	0,56 (131-166)	-33,29 (166-218)	-29,18 (218-590)	61,91	29,12
ATCFc2	-3,14 (25-167)	0,37 (167-182)	-36,03 (182-219)	-31,57 (219-590)	67,23	29,63
	-2,98 (25-163)	0,41 (163-182)	-36,07 (182-220)	-31,21 (220-590)	66,87	30,15
ATCFc3	-2,80 (25-155)	0,57 (155-173)	-36,91 (173-219)	-30,73 (219-590)	67,07	30,13
	-3,06 (25-151)	0,68 (151-176)	-36,93 (176-220)	-31,35 (220-590)	67,60	29,34
AAAc2	-3,23 (25-148)	Não Ocorre	-15,27 (148-173)	-52,64 (173-590)	67,91	28,86
	-3,29 (25-135)	Não Ocorre	-14,55 (135-178)	-52,89 (178-590)	67,44	29,27
AAAc3	-3,00 (25-147)	Não Ocorre	-15,65 (147-178)	-52,28 (178-590)	67,93	29,07
	-3,35 (25-132)	Não Ocorre	-18,45 (132-186)	-49,73 (186-590)	68,18	28,47

4.5. Avaliação do produto adsorvido no composto mineral B variando a concentração dos antioxidantes

4.5.1. Produto adsorvido no composto mineral B na presença de BHA

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral B na presença de BHA com concentração c2 (BBHAc2) e c3 (BBHAc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.37 e 4.38. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.7. Inicialmente pode-se observar que os resultados mostram alta reprodutibilidade, praticamente não há discordância entre os resultados obtidos usando a mesma concentração. Entre as amostras preparadas com as concentrações de BHA c2 e c3, as curvas TG/DTG evidenciaram comportamentos térmicos muito similares, indicando que com esse antioxidante, independente da concentração, praticamente, não ocorre oxidação (Δm_2 cerca de 0,05%).

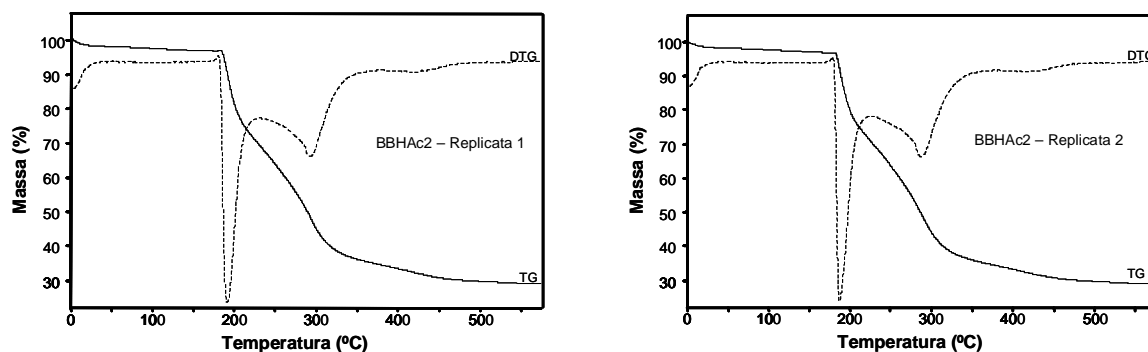


Figura 4.37. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc2 – Replicatas 1 e 2

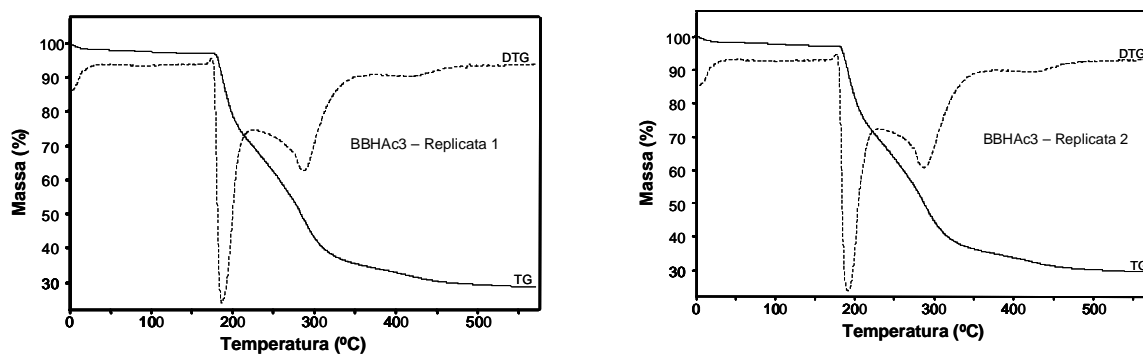


Figura 4.38. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BBHAc3 - Replicatas 1 e 2

4.5.2. Produto adsorvido no composto mineral B na presença de ácido ascórbico

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral B na presença de ácido ascórbico com concentração c2 (BAAc2) e c3 (BAAc3) estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.39 e 4.40. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.7. Similarmente ao caso anterior pode-se observar que os resultados obtidos em ambos as concentrações de antioxidantes são reprodutíveis. Neste caso pode-se observar que a amostra com maior concentração de ácido ascórbico não apresentou ganho de massa, enquanto que para a amostra com menor concentração (c3), o ganho de massa foi de aproximadamente 0,08%.

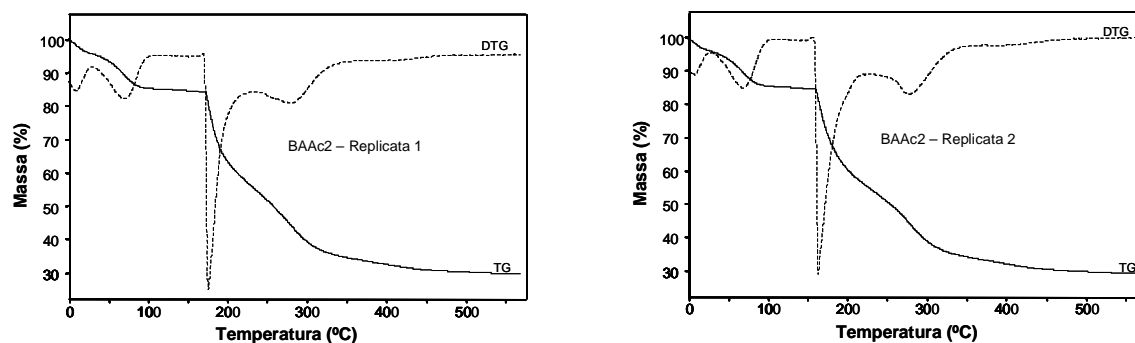


Figura 4.39. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BAAc2 - Replicatas 1 e 2

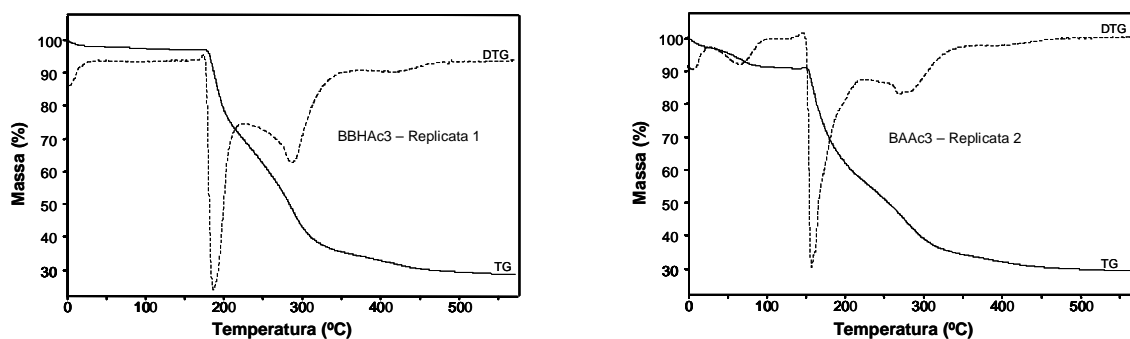


Figura 4.40. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BAAc3 - Replicatas 1 e 2

4.5.3. Produto adsorvido no composto mineral B na presença de tocoferol

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral B na presença de tocoferol com concentração c2 (BTCFc2) e c3 (BTCFc3), estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.41 e 4.42. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.7. Neste caso, pode-se observar que em ambas as concentrações não foi observado ganho de massa nas curvas TG/DTG, indicando que esse antioxidante minimizou o efeito oxidativo, independente da concentração empregada.

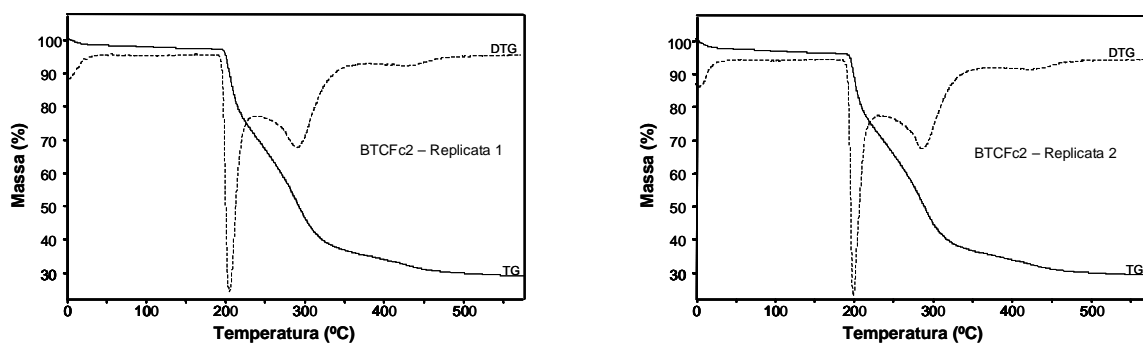


Figura 4.41. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc2 - Replicatas 1 e 2

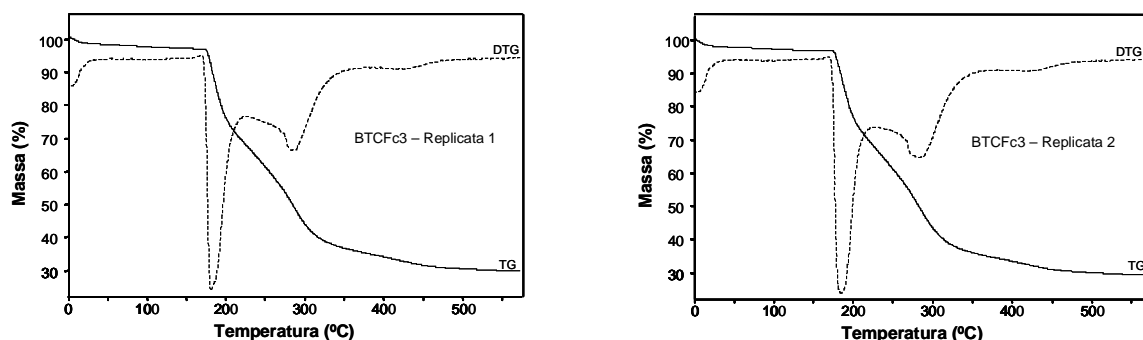


Figura 4.42. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C/min da BTCFc3 - Replicatas 1 e 2

4.5.4. Produto adsorvido no composto mineral B na presença de ácido cítrico

As curvas TG/DTG da amostra do produto adsorvido no composto mineral B na presença de ácido cítrico com concentração c2 (BACc2) e c3 (BACc3) estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.43 e 4.44. Os resultados extraídos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 4.7. Neste caso, pode-se observar que em ambas as concentrações não foi observado ganho de massa nas curvas TG/DTG, indicando que esse antioxidante minimizou o efeito oxidativo, independente da concentração empregada.

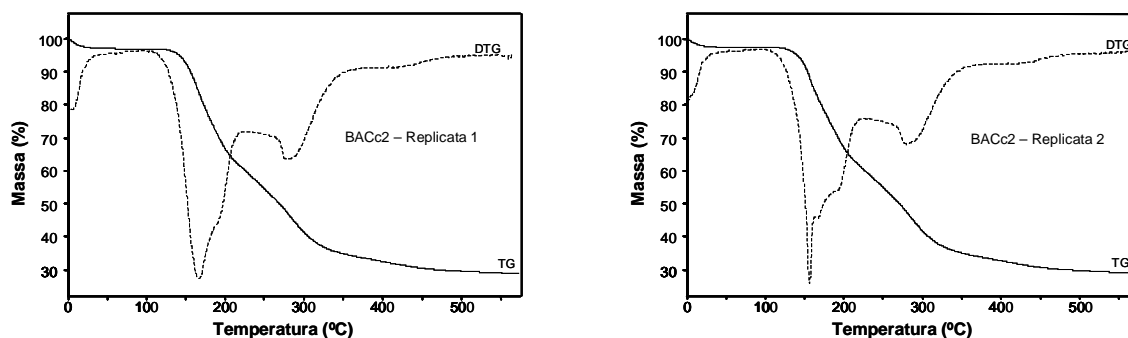


Figura 4.43. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da BACc 2 - Replicatas 1 e 2

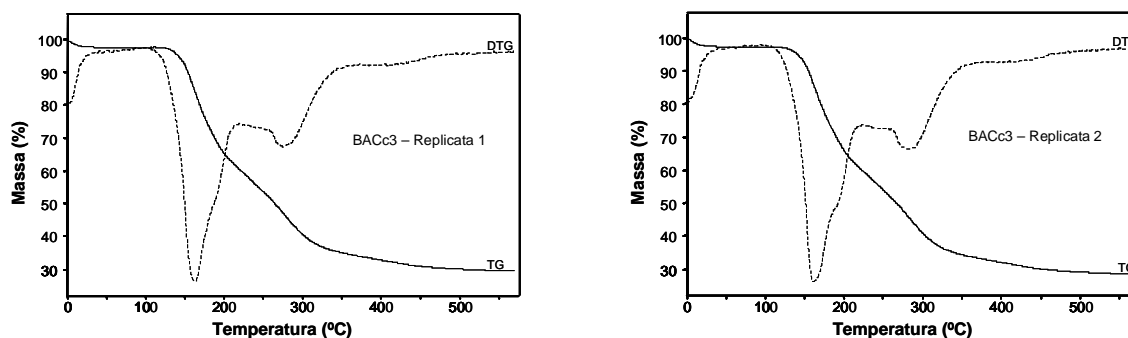


Figura 4.44. Curvas TG/DTG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da BACc3 - Replicatas 1 e 2

Tabela 4.7. Amostras de ESE avaliando variação de massa (Δm) e faixas de temperatura do evento em amostras com diferentes quantidades de antioxidantes e com CM-B – Resultados de TG em duplicata – Curvas Dinâmicas

Amostra	% Δm_1 Faixa T	% Δm_2 Faixa T	% Δm_3 Faixa T	% Δm_4 Faixa T	% ESE	% CM
BBHAc2	-3,09 (25-198)	0,06 (198-214)	-27,43 (214-262)	-38,75 (262-590)	66,12	30,79
	-3,27 (25-201)	0,05 (201-212)	-25,63 (212-255)	-41,10 (255-590)	66,68	30,05
BBHAc3	-2,83 (25-194)	0,05 (194-209)	-26,95 (209-257)	-40,14 (257-590)	67,04	30,13
	-2,83 (25-196)	0,05 (196-210)	-26,96 (210-257)	-40,36 (257-590)	67,27	29,90
BAAc2	-15,52 (25-204)	Não Ocorre	-28,83 (204-264)	-25,89 (264-590)	54,72	29,76
	-15,08 (25-191)	Não Ocorre	-28,87 (191-254)	-26,86 (254-590)	55,73	29,19
BAAc3	-9,13 (25-174)	0,08 (175-183)	-33,98 (183-254)	-27,89 (254-590)	61,79	29,08
	-8,89 (25-169)	0,08 (169-181)	-33,46 (181-252)	-27,63 (252-590)	61,01	30,10
BTCFc2	-2,87 (25-213)	Não Ocorre	-26,59 (213-267)	-40,89 (267-590)	67,48	29,65
	-4,06 (25-213)	Não Ocorre	-26,56 (213-267)	-40,53 (267-590)	67,09	28,85
BTCFc3	-3,56 (25-199)	Não Ocorre	-30,12 (199-257)	-38,37 (257-590)	68,49	27,95
	-3,06 (25-201)	Não Ocorre	-29,39 (201-258)	-37,46 (258-590)	66,83	30,11
BACc2	-2,58 (25-140)	Não Ocorre	-35,54 (140-248)	-31,72 (248-590)	67,26	30,16
	-2,28 (25-136)	Não Ocorre	-35,43 (136-247)	-31,80 (247-590)	67,23	30,49
BACc3	-2,25 (25-144)	Não Ocorre	-35,40 (144-244)	-32,10 (244-590)	66,50	31,25
	-2,20 (25-145)	Não Ocorre	-35,47 (145-244)	-31,95 (244-590)	67,42	30,38

A Tabela 4.8 lista os resultados de % Δm_2 e de T_i obtidos nos ensaios de avaliação do comportamento térmico do produto adsorvido no composto mineral A e B variando a concentração dos antioxidantes. Avaliando esses resultados é possível selecionar as amostras ABHAc2 e AACc2, que apresentaram maior valor de T_i e menor valor de % Δm_2 . Também, foram selecionadas as amostras ABHAc1 (com alto teor de antioxidante) e

ESECMA (sem antioxidante) com resultados de $\% \Delta m_2$ e de T_i listados na Tabela 4.3. Esses resultados indicaram que as amostras ABHAc2, AACc2 e ABHAc1 são aquelas com maior estabilidade térmica e menor suscetibilidade à oxidação.

A partir dessa conclusão, foi possível desenvolver experimentos de termogravimetria isotérmica para a construção das curvas de Arrhenius ($\ln t$ vs $1/T$) para as amostras selecionadas. Porém, no caso da amostra AACc2 os experimentos isotérmicos foram realizados por DSC, uma vez que por TG não foi possível determinar com precisão o ganho de massa.

Os estudos não foram desenvolvidos para as amostras adsorvidas no composto mineral B, porque esse composto mineral, além de ser mais caro (custa três vezes mais do que o composto mineral A), também foi observado que esse composto não suporta a adição de ativos necessária para a obtenção de produtos que atendessem a especificação.

Tabela 4.8. Tabela com os valores de $\% \Delta m_2$ e de T_i obtidos por TG para a amostra de ESE adsorvida no composto mineral A e B com diferentes quantidades de antioxidantes.

AMOSTRA	COMPOSTO MINERAL			
	A		B	
	$\% \Delta m_2$	T_i	$\% \Delta m_2$	T_i
BHAc3 (0,12%)	0,20	197	0,05	210
BHAc2 (0,24%)	0,16	204	0,05	213
AAc3 (0,31%)	0,57	172	0,08	182
AAc2 (0,56%)	0,31	168	0,00	198
TCFc3 (0,95%)	0,62	174	0,01	200
TCFc2 (1,88%)	0,39	182	0,00	213
ACc3 (0,33%)	0,00	140	0,00	144
ACc2 (0,66%)	0,00	142	0,00	137

4.6. Estudo Isotérmico

Para o prosseguimento do trabalho foi realizado um estudo isotérmico por termogravimetria com as amostras ESECMA, ABHAc1 e ABHAc2 e por DSC com a amostra AACc2, a fim de avaliar o efeito do antioxidante e verificar o tempo de vida do produto.

4.6.1 – Estudo Isotérmico - amostra ESECMA

A amostra ESECMA foi tratada isotermicamente em quatro temperaturas distintas. A amostra foi aquecida a 20°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ até T_{iso} – 10°C. Em seguida a razão de aquecimento foi alterada para 5°C/min e a amostra foi aquecida até T_{iso} (130, 120, 110 e 100°C). A amostra foi mantida nesta condição por 5 min quando foi efetuada a troca da atmosfera para ar com vazão de 100 mL/min. A temperatura foi mantida isotérmica por um período de no mínimo 200 min., o tempo de isoterma foi definido em função do valor de T_{iso}.

As curvas TG isotérmicas estão ilustradas na Figura 4.45. A partir dessas curvas foi possível encontrar o tempo em se iniciou o ganho de massa (etapa de oxidação). A Tabela 4.9 lista os dados extraídos dessas curvas [tempo (min) e temperatura (K)], que permitiram a construção do Gráfico de Arrhenius (ln t vs 1/T).

Tabela 4.9. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ESECMA

t (min)	ln t	1/T	T (K)
2,63	0,9667	0,00248	403
4,43	1,4876	0,00255	393
6,70	1,9025	0,00261	383
9,49	2,2506	0,00268	373

Os resultados listados na Tabela 4.10, obtidos a partir da equação da reta do gráfico (Figura 4.46), evidenciam que a amostra ESECMA suportaria muito pouco tempo na temperatura de 50°C, sofrendo rapidamente o processo de oxidação.

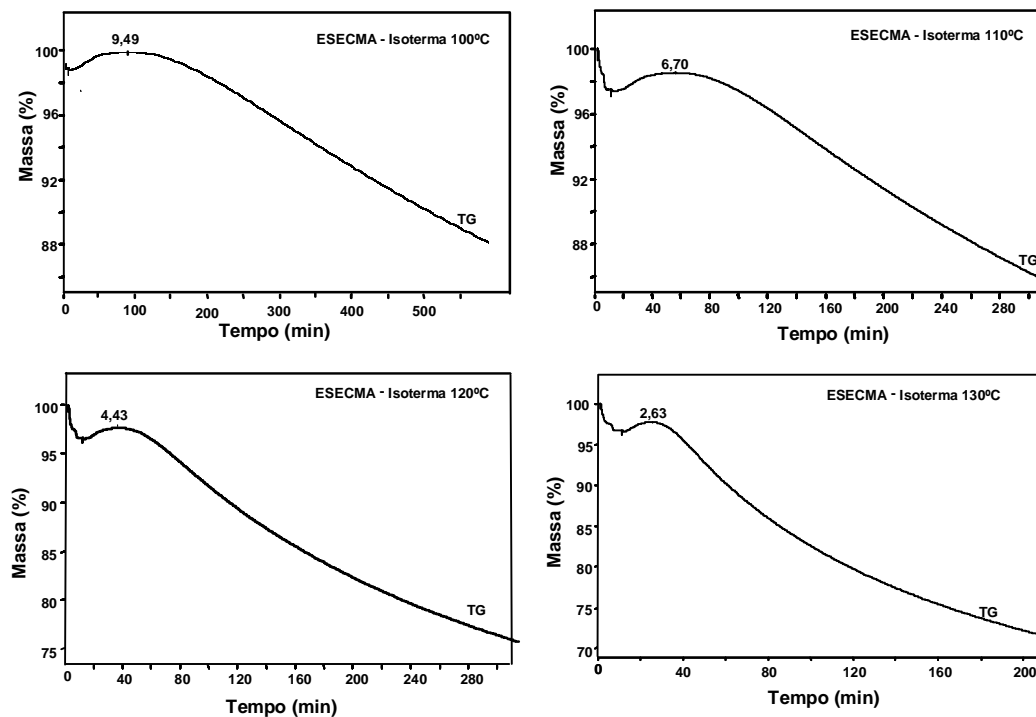


Figura 4.45. Curvas TG isotérmicas nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130°C da amostra ESECMA.

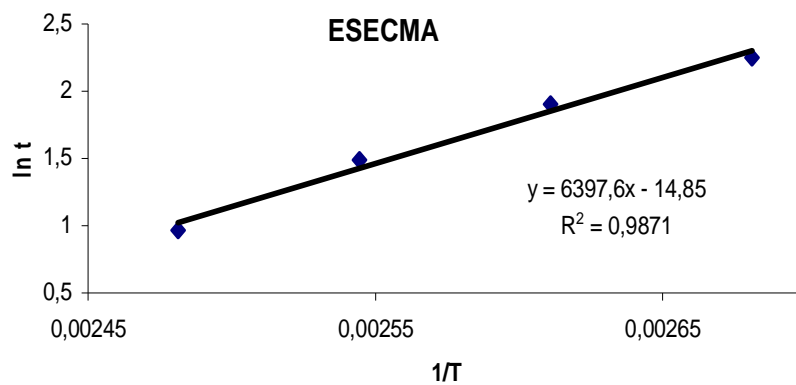


Figura 4.46. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ESECMA.

Tabela 4.10. Resultados obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para a amostra ESECMA

T (°C)	T (K)	1/T	Dias	Horas
30	303	0,003300	0,36	8,6
40	313	0,003195	0,19	4,6
50	323	0,003096	0,10	2,4

4.6.2 – Estudo Isotérmico Amostra ABHAc1

A amostra ABHAc1 foi tratada isotermicamente em quatro temperaturas distintas. A amostra foi aquecida a 20°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ até T_{iso} menos 10°C. Em seguida a razão de aquecimento foi alterada para 5°C/min e amostra foi aquecida até T_{iso} (190, 180, 170 e 160°C). A amostra foi mantida nesta condição por 5 min quando foi efetuada a troca da atmosfera para ar com vazão de 100 mL/min. A temperatura foi mantida isotérmica por um período de no mínimo 200 min, o tempo de isoterma foi definido em função do valor de T_{iso}.

As curvas TG isotérmicas estão ilustradas na Figura 4.47. A partir dessas curvas foi possível encontrar o tempo em que se iniciou o ganho de massa (etapa de oxidação). A Tabela 4.11 lista os dados extraídos dessas curvas [tempo (min) e temperatura (K)], que permitiram a construção do Gráfico de Arrhenius (ln t vs 1/T).

Tabela 4.11. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ABHAc1

t (min)	ln t	1/T	T (K)
22,77	3,125	0,00231	433
10,33	2,335	0,00226	443
5,17	1,643	0,00221	453
2,25	0,811	0,002160	463

De acordo com a Tabela 4.12, obtida a partir da equação do gráfico (Figura 4.48), a amostra ABHAc1 suportaria aproximadamente 8 anos na temperatura de 50°C, para então iniciar o processo de oxidação.

Portanto, a ABHAc1, contendo BHA como antioxidante, quando comparada com a ESECMA (sem antioxidante) mostra uma excelente estabilidade, porém deve-se lembrar que a quantidade de antioxidante adicionada está 50 vezes acima do limite estabelecido pela legislação.

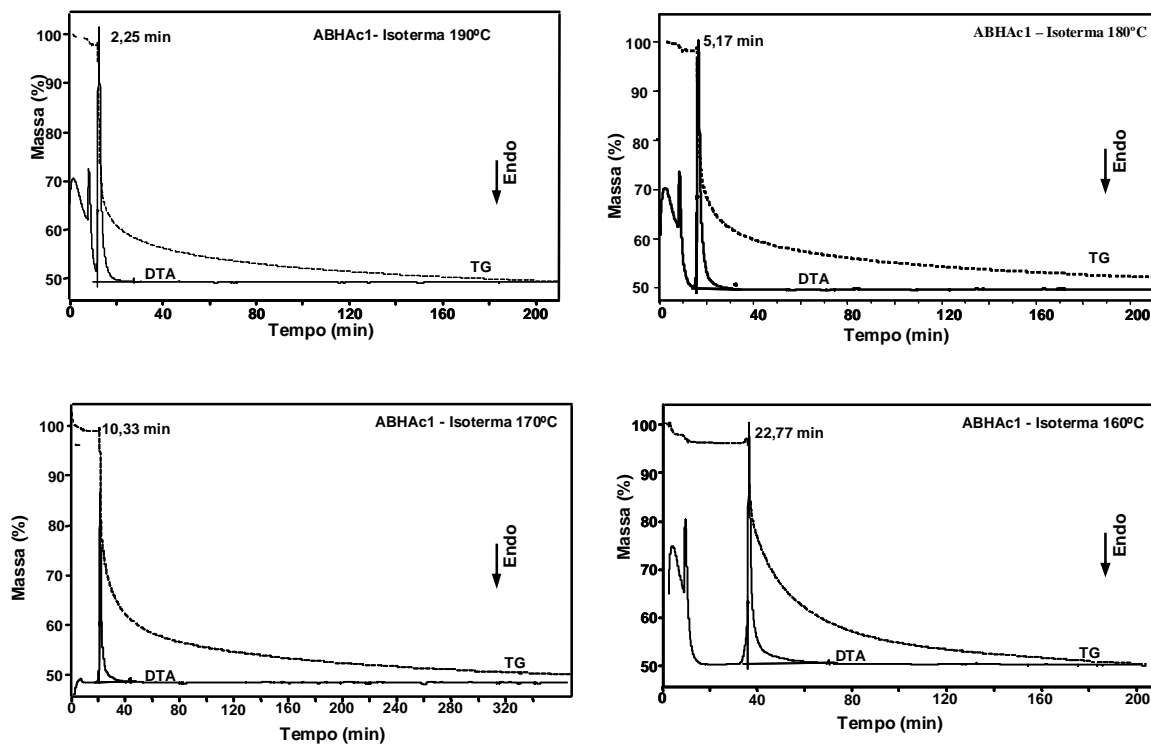


Figura 4.47. Curvas TG/DTA isotérmicas nas temperaturas de 190, 180, 170 e 160°C da amostra ABHAc1.

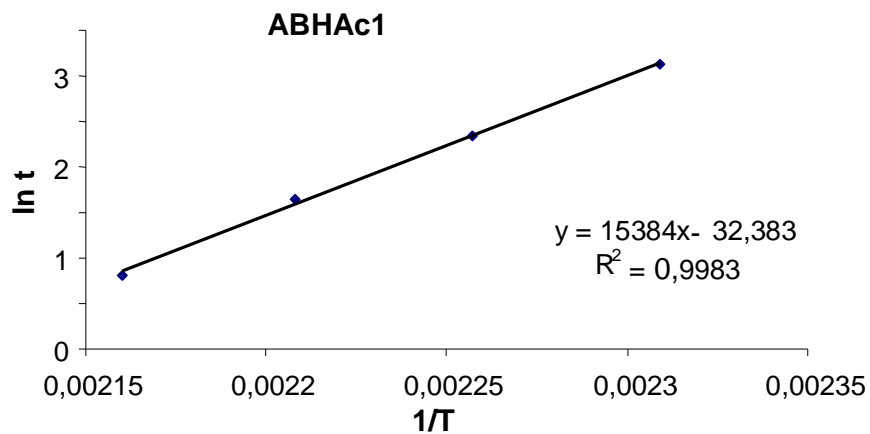


Figura 4.48. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ABHAc1.

Tabela 4.12. Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius – amostra ABHAc1

T (°C)	T (K)	1/T	Dias	Anos
30	303	0,003300	66956,7	183
40	313	0,003195	13312,8	36
50	323	0,003096	2902,9	8

4.6.3 – Estudo Isotérmico Amostra ABHAc2

A amostra ABHAc2 foi tratada isotermicamente em quatro temperaturas distintas. A amostra foi aquecida a 20°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ até T_{iso} – 10°C. Em seguida a razão de aquecimento foi alterada para 5°C/min e a amostra foi aquecida até T_{iso} (190, 180, 170 e 160°C). A amostra foi mantida nesta condição por 5 min quando foi efetuada a troca da atmosfera para ar com vazão de 100 mL/min. A temperatura foi mantida isotérmica por um período de no mínimo 200 min., o tempo de isoterma foi definido em função do valor de T_{iso}.

As curvas TG isotérmicas estão ilustradas na Figura 4.49. A partir dessas curvas foi possível encontrar o tempo em que se iniciou o ganho de massa (etapa de oxidação). A Tabela 4.13 lista os dados extraídos dessas curvas [tempo (min) e temperatura (K)], que permitiram a construção do Gráfico de Arrhenius (ln t vs 1/T).

Tabela 4.13. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra ABHAc2

t (min)	ln t	1/T	T(°C)	T (K)
15,41	2,735	0,00231	160	433
7,15	1,967	0,00226	170	443
3,27	1,185	0,00221	180	453
1,35	0,300	0,00216	190	463

De acordo com o gráfico, pode-se observar que a ABHAc2 suportaria aproximadamente 11 anos na temperatura de 50°C, para então iniciar o processo de oxidação.

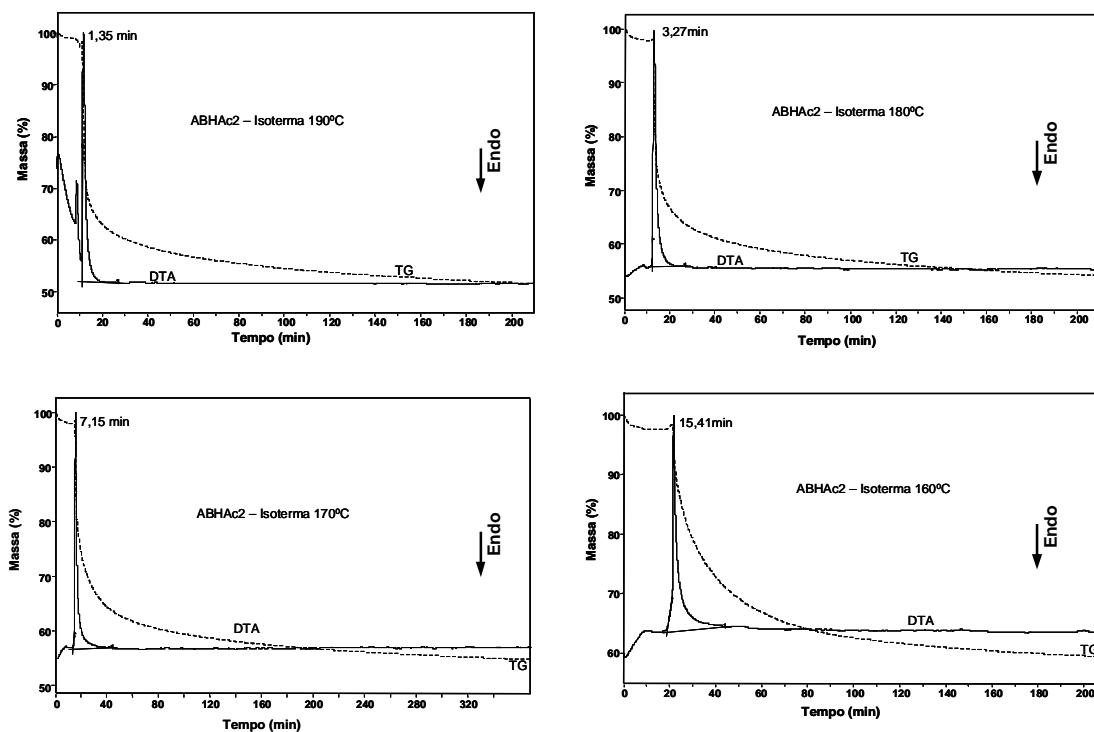


Figura 4.49. Curvas TG/DTA isotérmicas nas temperaturas de 190, 180, 170 e 160°C da amostra ABHAc2.

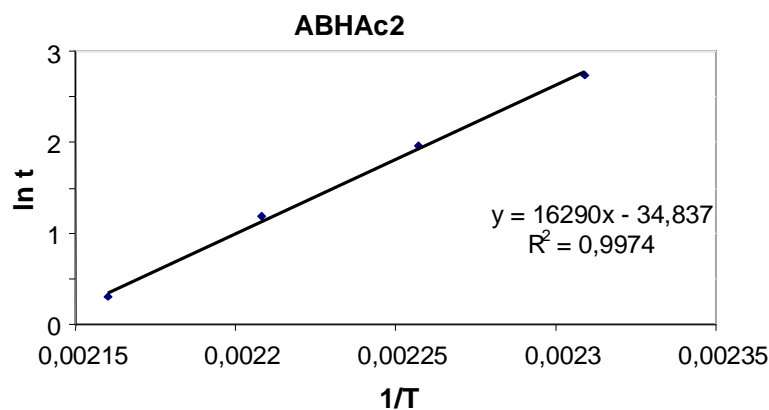


Figura 4.50. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas TG obtidas sob condições isotérmicas para a ABHAc2.

Tabela 4.14. Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius para a amostra ABHAc2

T (°C)	T (K)	1/T	Dias	Anos
30	303	0,003300	114416,62	313
40	313	0,003195	20684,74	57
50	323	0,003096	4123,43	11

4.6.4 – Estudo Isotérmico Amostra AACc2

Como mencionado anteriormente, não foi possível estudar a amostra AACc2 por termogravimetria isotérmica, pois praticamente não ocorre ganho de massa que caracteriza a oxidação do material. Então, o processo oxidativo e a vida útil dessa amostra foram estudados por calorimetria exploratória diferencial isotérmica. As isotermas foram obtidas em quatro temperaturas distintas. A amostra foi aquecida a 20°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ até T_{iso} – 10°C. Em seguida a razão de aquecimento foi alterada para 5°C/min e a amostra foi aquecida até T_{iso} (132, 129, 127 e 124°C). A amostra foi mantida nesta condição por 5 min quando foi efetuada a troca da atmosfera para ar com vazão de 100 mL/min. A temperatura foi mantida isotérmica por um período de no mínimo 30 minutos e o tempo de isoterma foi definido em função do valor de T_{iso}. Neste caso foram consideradas essas T_{iso} (132, 129, 127 e 124°C) porque foram às condições mais apropriadas e que permitiram medir o intervalo de tempo (Δt) entre o início do evento (troca da atmosfera) e ápice do pico na curva DSC. Para valores maiores de T_{iso} o processo ocorre muito rapidamente e inviabiliza a obtenção do Δt , enquanto que para valores menores de T_{iso} há dificuldades em se estimar o ápice do pico da curva DSC. A Figura 4.51 ilustra as curvas DSC isotérmicas para essa amostra.

Tabela 4.15. Dados para construção do gráfico de Arrhenius – amostra AACc2

t (min)	ln t	1/T	T(°C)	T (K)
4,29	1,4563	0,00252	124	397
3,53	1,2613	0,00250	127	400
2,88	1,0578	0,00249	129	402
2,28	0,8242	0,00247	132	405

A partir dos valores de T_{iso} e Δt (Tabela 4.15) de cada isoterma foi possível a construção do Gráfico de Arrhenius (ln t vs 1/T). Os resultados listados na Tabela 4.16, obtidos a partir da

equação da reta do Gráfico de Arrhenius (Figura 4.52), evidenciaram que a amostra AACc2 suportaria aproximadamente 5 dias na temperatura de 50°C, para iniciar o processo de oxidação.

Diante dos resultados obtidos concluiu-se que a amostra ABHAc2, contendo BHA como antioxidante, é que apresenta maior estabilidade térmica.

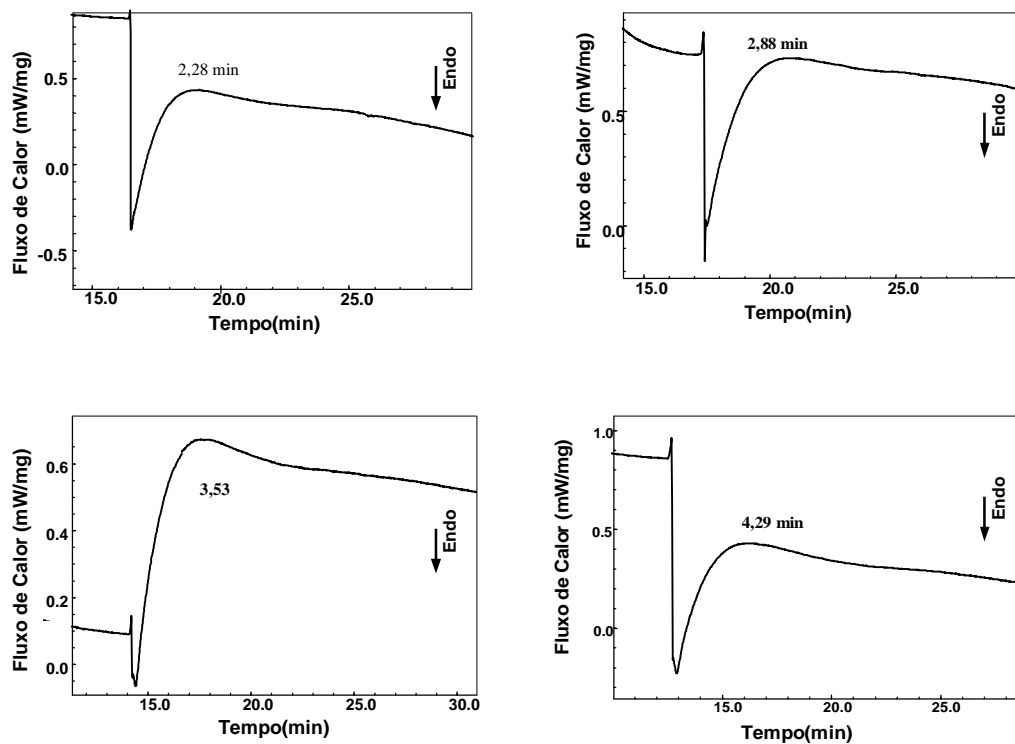


Figura 4.51. Curvas DSC – isotermas – respectivamente 124, 127, 129 e 132°C

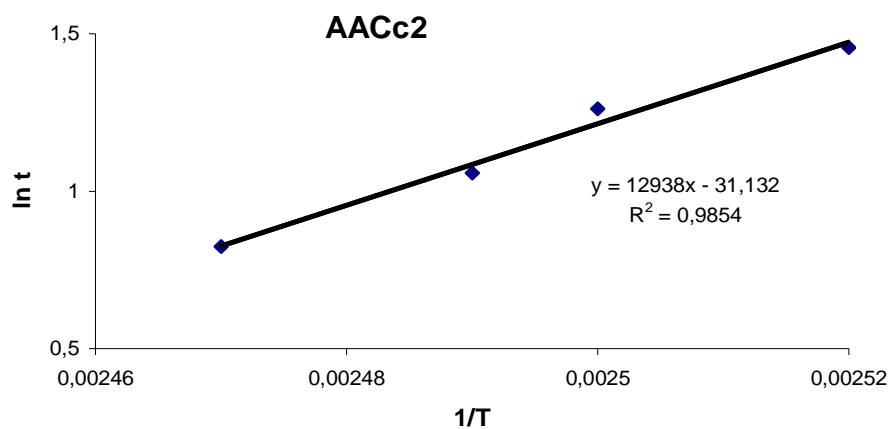


Figura 4.52. Gráfico de Arrhenius $\ln t \times 1/T$ construído a partir dos dados das curvas DSC obtidas sob condições isotérmicas para a AACc2.

Tabela 4.16. Resultados obtidos pelo gráfico de Arrhenius para a amostra AACc2

T (°C)	T (K)	1/T	Dias
30	303	0,003300	73
40	313	0,003195	19
50	323	0,003096	5

4.7. Avaliação da quantidade de calor liberado durante o processo de aquecimento

As amostras ESECMA, ABHAc2 e AACc2 escolhidas para o estudo isotérmico, também, foram estudadas por DSC a fim de se avaliar o calor liberado durante o processo oxidativo. Os experimentos foram executados conforme procedimento descrito no capítulo 3.

A Figura 4.53 ilustra a sobreposição das curvas das amostras ESECMA, ABHAc2 e AACc2. A amostra ESECMA, sem antioxidante, apresentou um valor de ΔH de 2,76 kJ/g, enquanto as outras duas amostras ABHAc2 (contendo BHA) e AACc2 (contendo ácido cítrico) apresentaram, respectivamente, valores de ΔH de 2,30 e 2,10 kJ/g.

A comparação entre as curvas DSC evidencia um comportamento termoanalítico diferenciado para a amostra ABHAc2. A sua curva DSC evidenciou um pico estreito, indicando que durante o processo oxidativo ocorreu uma rápida liberação de calor. Porém, é a amostra que apresentou maior estabilidade térmica e conseqüentemente, também, foi aquela que apresentou o maior tempo de vida útil, permitindo concluir que o BHA é o antioxidante mais adequado.

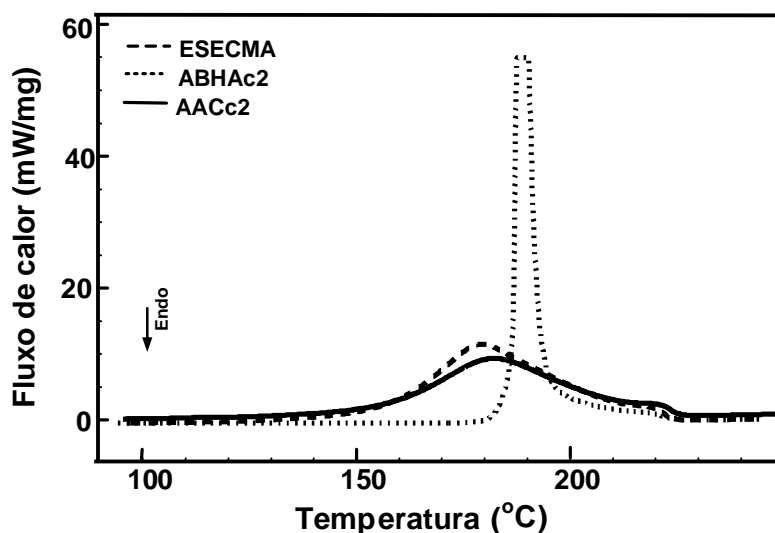


Figura 4.53. Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras ESECMA, ABHAc2 e AACc2.

4.8. Avaliação por Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

Após avaliação por análise térmica buscou-se a caracterização por espectroscopia vibracional, visando à elucidação estrutural das amostras e respostas quanto ao processo oxidativo.

A Figura 4.54 ilustra a sobreposição dos espectros no infravermelho da amostra de ESE, ESECMA e ESECMA* (após um ano de estocagem). A Tabela 4.17 lista as atribuições correspondentes às bandas de absorção observadas, com os respectivos números de onda.

Os espectros no infravermelho das amostras ESE e ESECMA são similares, onde todas as bandas de absorção observadas no espectro da amostra do ESE aparecem no espectro da amostra ESECMA, exceto a banda de 3502 cm^{-1} referente aos grupos OH. A banda de absorção referente ao estiramento C-O-C (característica de etoxilados) que é observada nitidamente no espectro da amostra de ESE (1093 cm^{-1}), que aparece no espectro da amostra de ESECMA com intensidade maior, provavelmente devido ao somatório com bandas de absorção, na mesma região, do composto mineral. A comparação entre os perfis de ambos os espectros permite dizer que apesar da adsorção em composto mineral, não se pode afirmar que há alteração da estrutura da molécula do Éster de sorbitan etoxilado. Por outro lado, ao longo do tempo ocorre espontaneamente o processo oxidativo, visto que o espectro no infravermelho da amostra ESECMA* indica que há conversão do éster em ácido carboxílico. Claramente, pode ser observado o aparecimento das bandas de absorção em 1693 e 1618 cm^{-1} , respectivamente, características de ácido carboxílico insaturado e do grupo carboxilato.

Diante deste indício de degradação espontânea foi realizado um ensaio de análise térmica, aquecendo-se a amostra até o ponto máximo de ganho de massa que caracteriza o máximo do processo oxidativo antes da degradação térmica com liberação dos voláteis correspondentes. Para o material coletado foi obtido o espectro no infravermelho que está ilustrado na Figura 4.55. A Tabela 4.18 lista as atribuições correspondentes às bandas de

absorção observadas, com os respectivos números de onda. A partir do espectro pode-se confirmar a oxidação do éster de sorbitan adsorvido no composto mineral, em vista do aparecimento das bandas de absorção em 2362, 1722 e 1618 cm^{-1} devido a conseqüente formação de dióxido de carbono, aldeídos e ácido carboxílico, respectivamente.

Para a confirmação do processo de oxidação fez-se uma avaliação medindo-se o índice de acidez ao longo de doze meses.

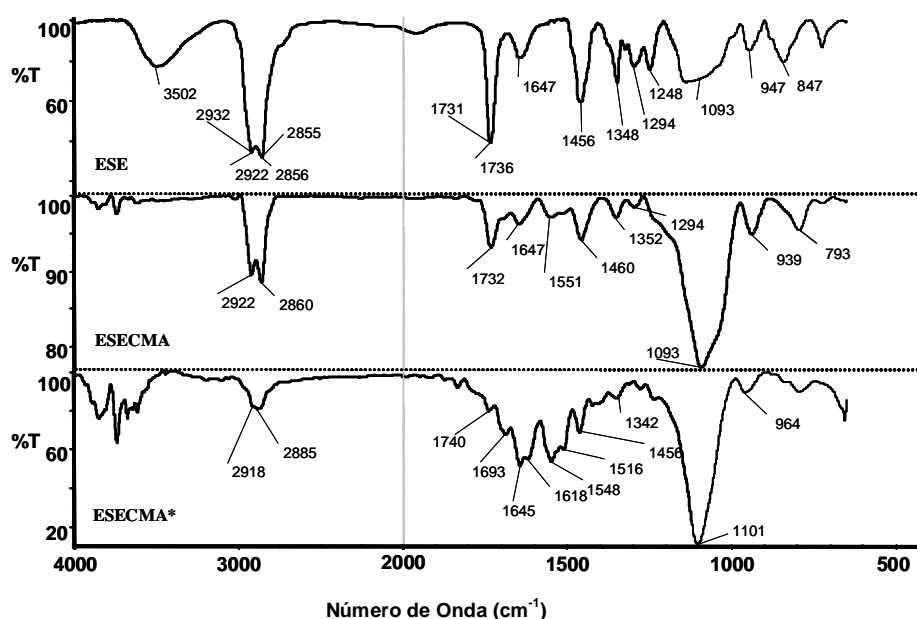


Figura 4.54. Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras ESE, ESECMA e ESECMA* (após um ano de estocagem).

Tabela 4.17. Bandas observadas [número de onda (cm^{-1})] no espectro de absorção na região do infravermelho

Atribuição	Amostras		
	ESE	ESECMA	ESECMA*
$\nu_{\text{O-H}}$	3502	---	---
$\nu_{\text{asC-H}}$	2922	2922	2918
$\nu_{\text{sC-H}}$	2856	2856	2885
$\nu_{\text{C=O}}$ (típica de ésteres)	1736	1736	1740
$\nu_{\text{C=O}}$ (típica de ácidos carboxílicos)	-	-	1693
ν_{COO^-} (típica de carboxilato)	-	-	1618
δ_{CH_2}	1456	1456	1456
$\nu_{\text{asC-O-C}}$	1093	1093	1100

(*) após um ano de estocagem

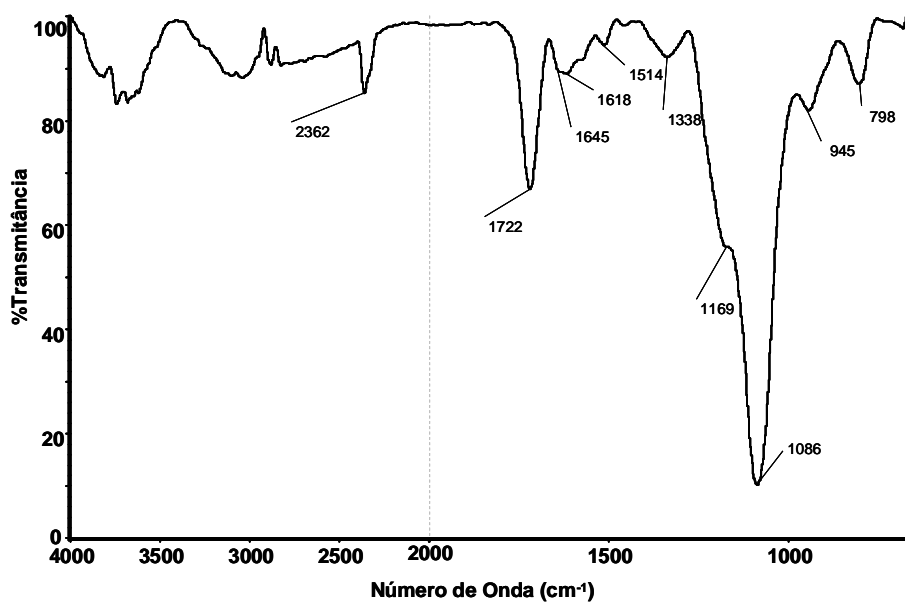


Figura 4.55. Espectro no infravermelho da amostra ESECMA no ponto de máxima oxidação

Tabela 4.18. Bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra ESECMA no ponto de oxidação

Atribuição	Número de Onda (cm ⁻¹)
vC-O	2362
vC=O	1722
vCOO ⁻ (típica de carboxilato)	1618

4.9. Avaliação da Variação do Índice de Acidez

O aumento do índice de acidez ao longo do tempo (Figura 4.56) comprova mais uma vez que o éster de sorbitan etoxilado é passível de sofrer oxidação, formando possivelmente aldeídos que podem se oxidar novamente formando os ácidos carboxílicos que conseqüentemente aumentam o índice de acidez da amostra.

Para uma melhor compreensão do processo de oxidação do éster de sorbitan etoxilado, foram realizados testes utilizando a técnica de termogravimetria acoplada a espectroscopia no infravermelho (TG-IR).

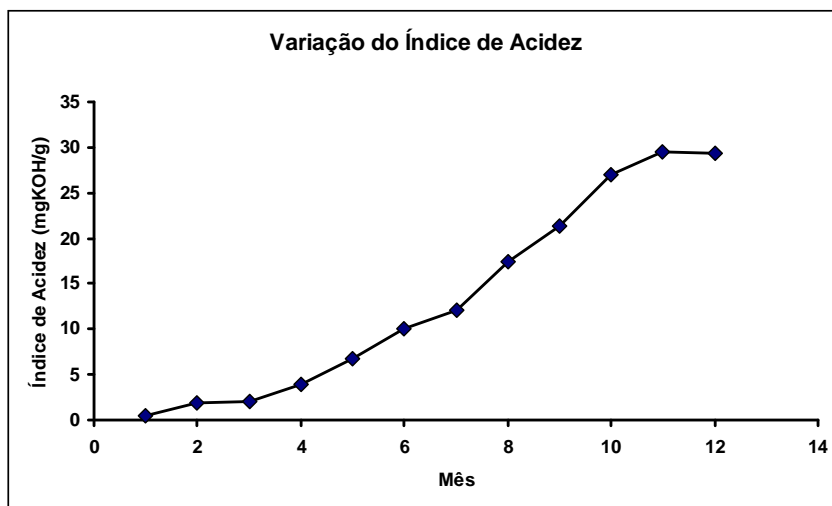


Figura 4.56. Variação do índice de acidez ao longo de doze meses

4.10. Acoplamento TG-IR

Os ensaios de TG-IR da amostra ESE executados a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar permitiram acompanhar a perda de massa da amostra durante o processo de aquecimento e caracterizar por espectroscopia no infravermelho os voláteis gerados. A Figura 4.57 ilustra a curva TG da amostra de ESE que evidenciou a perda de massa entre 25 e 100°C devido à eliminação de água de umidade e em seguida o processo de decomposição térmica da molécula orgânica. Os espectros de absorção na região do infravermelho ilustrados na Figura 4.58 são dos voláteis gerados após 3 e 20 minutos de aquecimento, que corresponde a aproximadamente as temperaturas de 55 e 225°C . Em ambos os espectros são observadas as bandas de absorção características de liberação de água. Apenas, para o espectro registrado após 20 minutos de aquecimento, pode ser observada a banda de absorção em 2230 cm^{-1} característica da passagem de CO_2 pela cela. Esse resultado é compatível com o início da decomposição térmica da molécula orgânica que se converte em CO_2 .

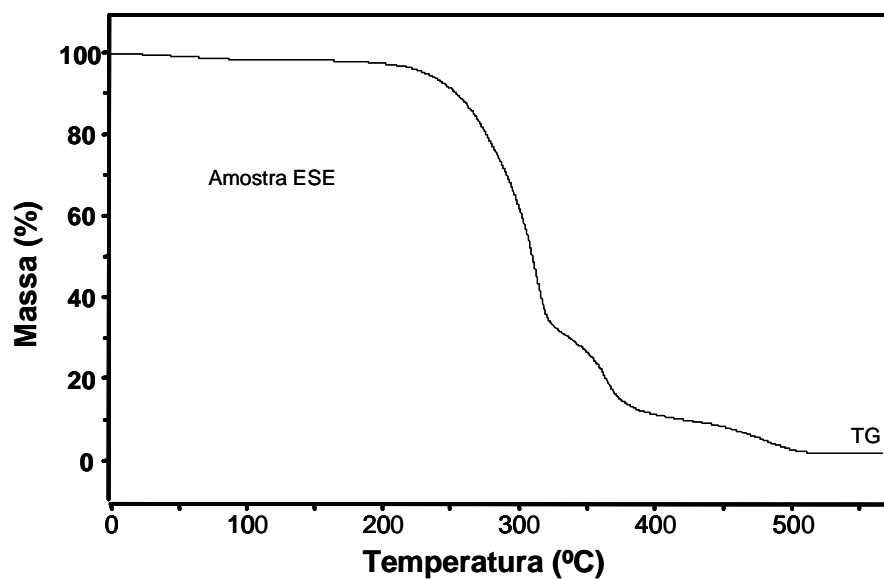


Figura 4.57. Curva TG obtida a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra ESE no experimento TG-IR.

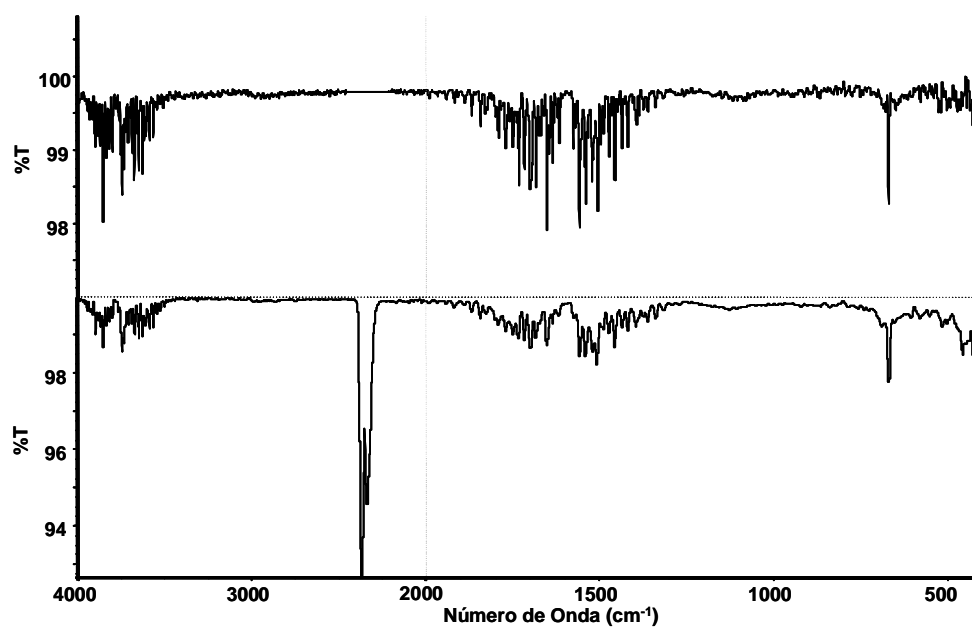


Figura 4.58. Espectros no infravermelho dos voláteis gerados nos experimentos TG/IR após 3 e 20 minutos de aquecimento da amostra ESE.

Os ensaios de TG-IR da amostra ESECMA foram executados a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar. A curva TG está ilustrada na Figura 4.59 e os espectros dos voláteis que passaram pela cela após 8, 18 e 35 minutos de aquecimento estão ilustrados na Figura 4.60. O espectro registrado após 8 minutos de aquecimento evidenciou bandas de absorção

características dos intermediários de processo (provavelmente hidroperóxidos ou de produtos resultantes da reação dos radicais livres entre si) e de produtos de oxidação desse material. Foi constatado o aparecimento da banda 1753 cm^{-1} da carbonila típica de aldeídos. A presença desta carbonila foi confirmada pelo aparecimento da banda 2806 e 2753 cm^{-1} correspondente a uma banda de ressonância de Fermi.

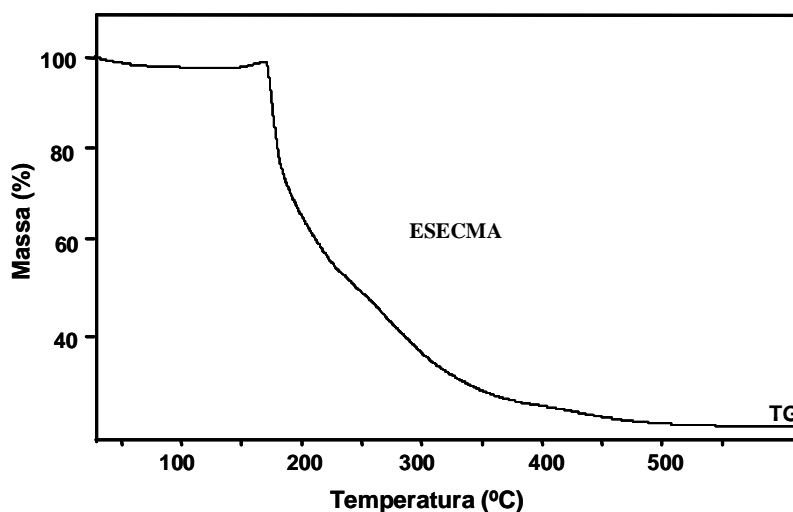


Figura 4.59. Curva TG obtida sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da amostra ESECMA durante o acoplamento com o infravermelho

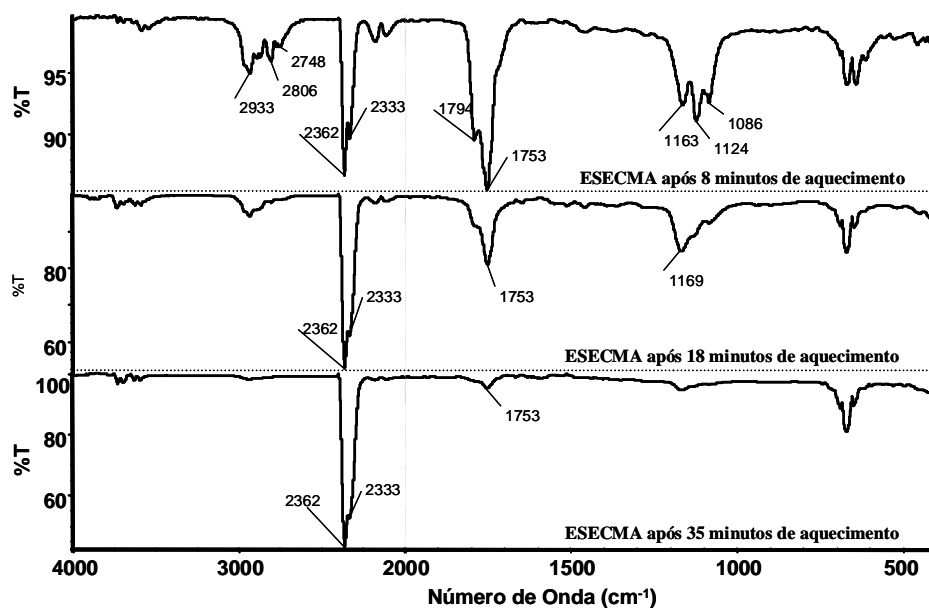


Figura 4.60. Espectros no infravermelho dos voláteis gerados nos experimentos TG/IR após 8, 18 e 35 minutos de aquecimento da amostra ESECMA.

Após 18 minutos de aquecimento ainda é possível observar o processo de oxidação, pois o espectro mostra bandas de absorção de aldeídos (1753 cm^{-1}) e dióxido de carbono (2333 e 2362 cm^{-1}). Após 35 minutos de aquecimento que corresponde ao final do processo de decomposição térmica é possível observar no espectro bandas de absorção característica de dióxido de carbono e da presença de traços de aldeídos no referido volátil.

O estudo TG-IR permite concluir que o éster de sorbitan etoxilado adsorvido em composto mineral é passível de sofrer processo oxidativo.

4.11. Teste de Estabilidade em Béquero

Devido às dificuldades para realização do teste de auto-aquecimento no laboratório de Segurança ao Fogo no IPT decidiu-se simular esse teste em laboratório. A amostra foi transferida para um béquer. O sistema, contendo um termômetro inserido no centro da amostra, foi colocado em um banho de aquecimento na temperatura de 140°C , e então foi monitorada a variação de temperatura em relação ao tempo. Os resultados observados neste teste para as amostras ESE, ESECMA, ESECMA em atmosfera de nitrogênio e para a amostra ABHAc2 estão listados na Tabela 4.19.

Foi escolhida a temperatura de 140°C , pois o teste do IPT consiste em colocar a amostra em uma cubeta de malha de aço com face superior aberta, esta cubeta é levada a um forno com circulação de ar quente e controle de temperatura de $140 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Os termopares colocados no centro da amostra e entre a cubeta e a parede do forno, permitem o monitoramento contínuo da temperatura da amostra e do forno. O sistema é mantido nesta temperatura por 24 horas e se a temperatura da amostra ultrapassar 200°C conclui-se que a substância em questão é passível de sofrer um processo de auto-aquecimento.

Para uma melhor visualização do experimento foi construído um gráfico de Temperatura da Amostra x Tempo (Figura 4.61) a partir dos resultados da Tabela 4.19. As

curvas obtidas evidenciam que a amostra ESE não apresenta variação de temperatura durante o período de exposição de 200 minutos, o mesmo se observa para ESECMA sob atmosfera de nitrogênio. Por outro lado, a amostra ESECMA sob atmosfera de ar após 32 minutos de exposição já apresentou significativa elevação de temperatura, chegando a 200°C, confirmando que essa amostra sofre auto-degradação com liberação de calor. Para a amostra ABHAc2, que apresenta BHA como antioxidante, observou-se que ela se mantém estável por aproximadamente 140 minutos e que a partir desse período de tempo sofre a auto-degradação com elevação de temperatura.

Tabela 4.19. Medições da variação de temperatura sofrida pela amostra submetida a uma temperatura de 140°C

Tempo (min)	ESE	ESECMA	ESECMA sob N₂	ABHAc2
0	80	75	70	70
5	100	95	100	75
12	135	110	120	90
25	140	150	138	95
32	140	200	138	102
39	140	210	140	110
49	140	218	140	115
57	140	195	140	125
65	140	240	142	130
70	140	215	140	130
76	140	200	138	135
80	140	194	140	135
90	140	----	140	135
97	140	----	140	135
100 - 140	140	----	138	140
150	140	----	142	150
160	140	----	140	190
170	140	----	140	200
180	140	----	140	230
190	140	----	140	190
200	140	----	140	180

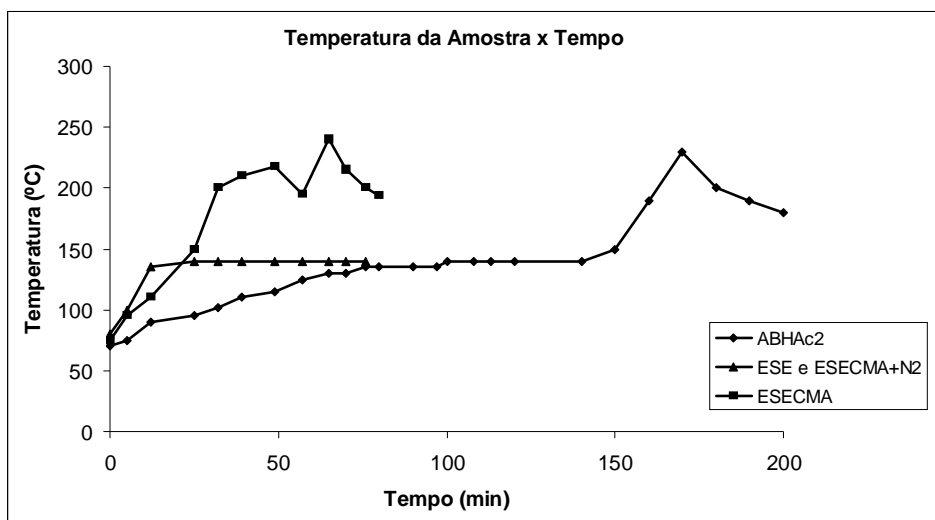


Figura 4.61. Gráfico da temperatura medida para as amostras ESE, ESECMA, ESECMA sob N₂ e ABHAc2 vs tempo de exposição.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após reunir e analisar todos os resultados obtidos no estudo termoanalítico, visando à avaliação do comportamento térmico do éster de sorbitan etoxilado, foi possível apontar, em linhas gerais, as seguintes considerações:

- O éster de sorbitan etoxilado (ESE) puro se decompõe exotermicamente entre 100 e 300°C.
- O ESE quando convertido na forma sólida, por adsorção em composto mineral, formando a amostra codificada como ESECMA sofre um processo de oxidação seguido de grande liberação de calor. O processo exotérmico ocorre num intervalo mais estreito de temperatura, entre 100 e 220°C, indicando que o composto mineral catalisa a degradação térmica do ESE.
- As adições de antioxidantes às amostras na forma sólida evidenciaram que o processo oxidativo pode ser minimizado. No entanto, dependendo do antioxidante empregado o início do processo é deslocado para temperaturas maiores e em todos os casos a quantidade de calor liberada é maior, ou seja, o valor do ΔH de decomposição aumentou em pelo menos 15%.
- Dos antioxidantes avaliados, o BHA apresentou melhor desempenho, mostrando que a amostra pode resistir ao auto-aquecimento em aproximadamente onze anos, na temperatura de 50°C.
- Por espectroscopia de absorção no infravermelho foi possível confirmar que no processo oxidativo do ESE na forma sólida ocorre a formação de aldeído e/ou ácido carboxílico. Esse resultado foi corroborado pelas medidas do índice de acidez, visto que ao longo de 12 meses atingiu o valor de aproximadamente 35 mg KOH/g de amostra.

→ A amostra de ESECMA submetida ao teste de auto-aquecimento sob atmosfera de nitrogênio não apresentou qualquer elevação de temperatura, indicando a não ocorrência do processo oxidativo.

→ Mesmo com a adição de antioxidante o material na forma sólida não passaria no teste de auto-aquecimento que seria realizado no IPT, pois não resistiria 24 horas na temperatura de 140°C.

6. Sugestões para estudos posteriores

- Identificação do intermediário formado, objetivando saber se a oxidação ocorre na parte graxa ou etoxilada do ESE após adsorção no composto mineral.
- Estudar o comportamento termoanalítico do ESECMA na presença de misturas de antioxidantes que possam inibir a formação dos intermediários mais susceptíveis à oxidação.
- Estudar o comportamento térmico de amostras sólidas de ESE formuladas com outros compostos minerais passíveis de utilização para fins alimentícios.
- Aprimorar a caracterização dos produtos voláteis gerados durante o processo térmico do ESECMA empregando técnicas de análise térmica acopladas a cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM E1582-04 **Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry**, 2004.

AZEREDO, H.M.C.; FARIA, J.A.F.; SILVA, M.A.A.P.; **Minimization of peroxide formation rate in soybean oil by antioxidant combinations**, Food Research International, 37, 2004. p. 689-694.

BERTHOD, A.; TOMER, S.; DORSEY, J.G., **Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: physicochemical properties and use for cholesterol determination in food**, Talanta 55, 2001. p. 69-83.

BORREGO, E.; SICILIA, D.; BENDITO, D. P., **Determination of polysorbates in foods by formation of mixed micelles**, Analytica Chimica Acta, 384, 1999. p.175-183.

CARVALHO, A.V.; LIMA, L.C.O., **Qualidade de kiwis minimamente processados e submetidos a tratamento com ácido ascórbico, ácido cítrico e cloreto de cálcio**, Pesq. Agropec. Bras., Brasília, vo. 37, nº 5, 2002. p. 679-685.

CHISLETT, L. R.; WALFORD, J., **Sorbitan and polyoxyethylene sorbitan esters in food products**, International Flavours and Food Additives, 1976, 7. p.62-68

DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKYJ, N., **Propriedades Antioxidantes e Compostos Fenólicos**, Visão Acadêmica, Curitiba, vol. 5, nº 1, 2004. p. 33-40.

DEMIREL, G.; YAYKASH, K.O.; YASAR, A., **The Production of Citric Acid by using *Aspergillus niger* A-9 and investigation of its various effects**, Food Chemistry, vol 89, 2005. p. 393-396.

DONBROW, M.; AZAZ, E.; PILLERSDORF, A., **Autoxidation of Polysorbates**, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 67 nº 12, 1978. p.1676-1681.

FARIA, D.L.A.; AFONSO, M.C.; EDWARDS, H.G.M., **Espectroscopia Raman: Uma Nova Luz no Estudo de Bens Culturais**, Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, vol. 12, 2002. p. 249-267.

FRISON, S. N.; SPORNS, P., **Investigating the Molecular Heterogeneity of Polysorbate Emulsifiers by MALDI-TOF MS**, Journal of Agric. Food Chem., 2001. p.335-3340.

HA, E.; WANG, W.; WANG, J.; **Peroxide Formation in Polysorbate 80 and Protein Stability**, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 91 n° 10, 2002. p. 2252-2264.

HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, application and problems**. 1.ed, London: Chapman & Hall, 1995. p.286.

HAN, S.; KIM, C.; KWON, D.; **Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol**, Polymer vol. 38 n° 2, 1997. p. 317-323.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, 17-24, 1980.

KIRK – OTHMER, **Concise Encyclopedia of Chemical Technology**, Wiley – Interscience, 3rd. ed., New York, 1995. p.128-148.

MACHADO, L.D.B., MATOS, J.R., Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial in **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo: Artliber, 2004. p. 229-261.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MERCK, **Cátalogo sobre Antioxidantes**, 2004.

NAKANISHI, K.; SOLOMON, P.H., **Infrared Absorption Spectroscopy**, Holden-Day, Inc., 2. e., 1977. 285p.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S., **Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry**, Harcourt, Inc., 3. ed., 2001. p.13-23

PYLER, E. J., **Baking science & technology**, Kansas 3.ed. v.1, 1988.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N., **Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos**, Química Nova, vol. 29, nº 4, 2006. p. 755-760.

REGI, L.A., **Antioxidante Natural para Óleo de Soja**, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

SALA, O., **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora UNESP, 1996. p.13-37.

SCHICK, M. J., **Nonionic Surfactants**, Edited by Nico M. van OS, 1998. p. 125-126.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X., **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Editora LTC, 6. ed., 2000. p.67-73

SLADE, E. P., **Handbook of Fiber Finish Technology**, CRC Press, 1998. p.238-241.

SMIDRKAL, J.; CERVENKOVA, R.; FILIP, V., **Two-stage synthesis of sorbitan esters, and physical properties of the products**, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106, 2004. p.851-855.

STAUFFER, C. E., **Functional additives for bakery products**, New York, AVI, 1990. p.279.

TADROS, T.F., **Applied Surfactants Principles and Applications**, Wiley-VCH, 2005. p.10-11.

TALCOTT, S.T.; DUNCAN, C.E.; POZO-INSFRAN, D.F.; GORBET, D.W., **Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts**, Food Chemistry, 89, 2005. p. 77-84.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**, 3.ed, New York: Willey, 1986.

·
WILLIAMS, W. B., CUVELIER, M. E., BERSET, C., **Use of Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity**, Lebensmittel – Wissenschaft. Und Technologie, v.28, 1995. p. 25-30.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Raquel da Silva

São Paulo, 07 de julho de 1973.

EDUCAÇÃO

Pós Graduação – “Lato Sensu em Química”
Faculdades Oswaldo Cruz - 2000

Licenciatura Plena em Química
Faculdades Oswaldo Cruz – 1998

Bacharel em Química Industrial
Faculdades Oswaldo Cruz – 1996

Técnico em Laboratorista Industrial
ETE Lauro Gomes – 1992

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

10/07 – Atual Oxiteno S.A Indústria e Comércio
 Pesquisadora

Principais atribuições:

- . Desenvolvimento de novas metodologias para controle de processos e produtos;
- . Apoio analítico em novos projetos;
- . Avaliação de precisão de metodologias Oxiteno;
- . Avaliação de compatibilidade de metodologias Oxiteno x metodologias de Clientes;
- . Coordenação de crosschecking interlaboratoriais;
- . Apoio analítico as Unidades Fabris (Mauá, Camaçari, Tremembé, Triunfo, México e Venezuela).

02/96 – 10/07 Oxiteno S.A Indústria e Comércio
Técnico Químico de Pesquisa

Principais atribuições:

- . Estudo de Metodologia Analítica e abertura de formulações para produtos Oxiteno;
- . Realização de análises químicas qualitativas e quantitativas em matérias-primas e produtos acabados de diversas áreas (cosméticos, têxtil, couros, alimentos, detergentes, petróleo...);
- . Realização de análise instrumental com a utilização de ultravioleta, infravermelho, absorção atômica, cromatógrafos líquidos e gasosos e espectrometria de massas.
- . Desenvolvimento de métodos e realização de análises em tituladores automáticos, refratômetro digital, densímetro digital e forno de microondas;
- . Acompanhamento do processo de implantação das normas ISO 9000, ISO14000, QS9000 e SA8000.

05/95 – 01/96 Oxiteno S.A Indústria e Comércio
Estagiária (Laboratório de Pesquisa)

Principais atribuições:

- . Realização de análises químicas qualitativas e quantitativas em matérias-primas e produtos acabados de diversas áreas.

08/94 – 04/95 Walk Indústria e Comércio Ltda
Técnico Químico

Principais atribuições:

- . Desenvolvimento de novos produtos para a área de limpeza;
- . Controle de qualidade de matérias-primas bem como no produto acabado;
- . Acompanhamento dos processos de fabricação.

CURSOS DE APERFEIÇOAMENTO PROFISSIONAL

Espectrometria de Massas – 32 horas - 2003

Dr. Marcos Eberlin – IQ – Unicamp

Ressonância Magnética Nuclear – 24 horas - 2002

Dr. Jonas Gruber – IQ – USP

Análise Térmica – 32 horas - 2002

Dr. Jivaldo do Rosário Matos – IQ – USP

Espectrometria de Absorção Atômica – 24 horas - 2001

Dr. Francisco José Krug – CENA – USP

Dr. Joaquim Araújo Nóbrega – UFSCAR

Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira – IQ – USP

Métodos de Decomposição de Amostras – 8 horas - 2001

Dr. Francisco José Krug – CENA – USP

Estatística Aplicada – 16 horas – 2001

Dr. Romeu Magnani – UNESP - Araraquara

Fundamentos de Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas – 16 horas - 2001

Dr. Jorge Moreira Vaz – CNEN – IPEN

Química e Aplicações de Tensoativos – 16 horas - 2000

Dr. Omar A. El Seoud – IQ – USP

Especialista Daisy Scarparo de Sanctis – Oxiteno

Espectrometria de Absorção no Infravermelho – 8 horas - 2000

Especialista Mery dos Santos Filho – Oxiteno

Sistema de Gestão Ambiental ISO 14001 – 24 horas - 2001

Nilson Gonçalves Pereira Baptista

Tituladores Automáticos – 16 horas - 1999

Mettler Toledo

Espectrometria de Ultravioleta – 16 horas - 1998

Cromatec

Ultravioleta / Visível - 16 horas - 1998

Varian Indústria e Comércio

HPLC Teoria e Prática – 16 horas - 1998

Bluepoint Química / Oxiteno

Normas ISO 9000, QS 9000 e Atuação Responsável – 24 horas - 1997

Oxiteno

Calibração e Validação de Vidraria – 8 horas - 1996

Oxiteno

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Apresentação do trabalho “Estudos Termoanalíticos de Éster de Sorbitan Etoxilado” na forma de pôster durante a 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Poços de Caldas – MG, em 02 de junho de 2005.

Apresentação do trabalho “Estudos Termoanalíticos de Éster de Sorbitan Etoxilado II” na forma de pôster durante o V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado entre 02 e 05 de abril, Poços de Caldas – MG, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)