

ESTUDO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO GRAU DE PUREZA DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE SACARINA

STUDY, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THE PURITY OF COMMERCIAL SAMPLES OF SACCHARIN

Cleoci Beninca¹, Marcelo Kobelnik², Gabriel Frederico Calle Sotelo³, Paulo Irajara Borba Carneiro⁴, Egon Schnitzler^{5*}

¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, PIBIC/CNPq/UEPG

² Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Engenharia de Alimentos, Campus em Uvaranas

^{3,4,5*} Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Química, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil; (42) 3220-3062 / 3220-3063; e-mail: egons@uepg.br

Recebido para publicação em 04/10/2004

Aceito para publicação em 04/02/2005

RESUMO

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são técnicas importantes, e são atualmente empregadas em pesquisa e controle de qualidade na área de alimentos. Neste estudo, através das técnicas termoanalíticas TG e DSC bem como da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) e análises químicas qualitativas e quantitativas, foram comparadas diferentes amostras comerciais de sacarina com um padrão, cujas perdas de massa e transformações físicas e/ou químicas foram acompanhadas pelas técnicas citadas.

Palavras-chave: TG, DSC, pureza, qualidade

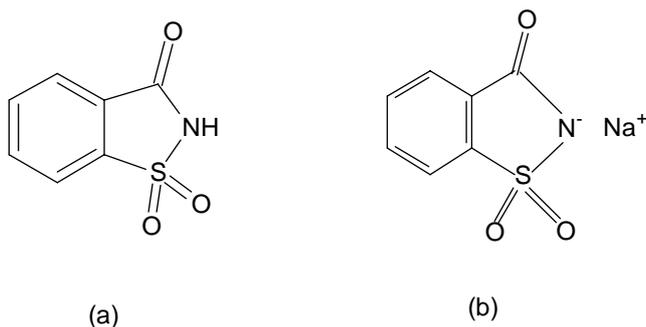
ABSTRACT

Thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) are important techniques used in food research and food quality assurance. In this study, through thermoanalytical techniques: TG and DSC as well as infrared spectroscopy (FT-IR) and qualitative and quantitative chemical analysis, comparative studies with a pattern sample and various commercial samples of saccharin were performed, whose mass losses and physical and/or chemical transformations were observed.

Key words: TG, DSC, purity, quality

Introdução

Os edulcorantes ou adoçantes são produtos químicos de origem sintética ou natural, que têm a propriedade de adoçar um alimento em substituição ou em adição ao açúcar naturalmente presente ou adicionado a este alimento (Bobbio e Bobbio, 1995; Cândido e Campos, 1996; Groboth, 1999). Há um grande número de compostos capazes de conferir sabor doce a alimentos, porém, somente alguns são permitidos pela legislação vigente, sendo este um campo em contínua evolução, devido a pesquisa de novas substâncias com tais propriedades ou ainda pela descoberta de efeitos tóxicos (Produlove, 1996; Richardson, 1999). A sacarina comercial pode ocorrer nas formas ácida, sódica ou cálcica. Neste trabalho, foram realizadas análises com as amostras padrões de sacarinas ácida e sódica, cujas estruturas são mostradas no Esquema 1, além de análises com amostras comerciais.



Esquema 1 - Fórmulas estruturais da sacarina nas formas ácida (a) e sódica (b)

Assim, foi realizado o estudo e a caracterização de amostras comerciais de sacarina sintética através das técnicas termolanalíticas (Giolito e Ionashiro 1980, 1988; Tomassetti, Campanella and Aureli): termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A termogravimetria (TG) é a técnica pela qual determinam-se as perdas ou ganhos de massa de uma substância em

função do tempo ou da temperatura (Ionashiro e Giolito, 1988). A termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Farkas and Mohácsi-Farkas, 1996) é a técnica que permite determinar a diferença de energia entre a amostra e um material de referência, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados de acordo com uma programação controlada de temperatura.

Em cada etapa dos fenômenos de perdas de massa e/ou reações exo ou endotérmicas, foi realizado acompanhamento através de espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Materiais e métodos

Foram feitas análises pelos métodos citados com uma amostra padrão de sacarina ácida e com uma amostra padrão de sacarina sódica, além de três amostras comerciais de sacarina, obtidas de diferentes fornecedores, aqui nominados por “amostras A, B e C” (Tabela 1) e, cujo nome era dado por “sacarina solúvel”. Testes químicos qualitativos foram realizados para identificar qual a variedade de sacarina comercializada.

As curvas TG, DTG e DSC foram realizadas no equipamento SDT - 2960 (TA Instruments), capaz de operar nos modos TG e DSC simultaneamente. A massa da amostra utilizada foi da ordem de 10 mg, razão de aquecimento de 20 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C, atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 70 mL/min, suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As Figuras 1 e 2 mostram as curvas TG, DTG e DSC das amostras padrões de sacarinas sódica e ácida, respectivamente. Como as curvas das amostras comerciais tiveram comportamento muito similar, não estão aqui representadas. Para determinação do grau de pureza das amostras, e conhecida a constante de célula do equipamento, foi utilizada a equação de Van't Hoff, conforme a Equação 1.

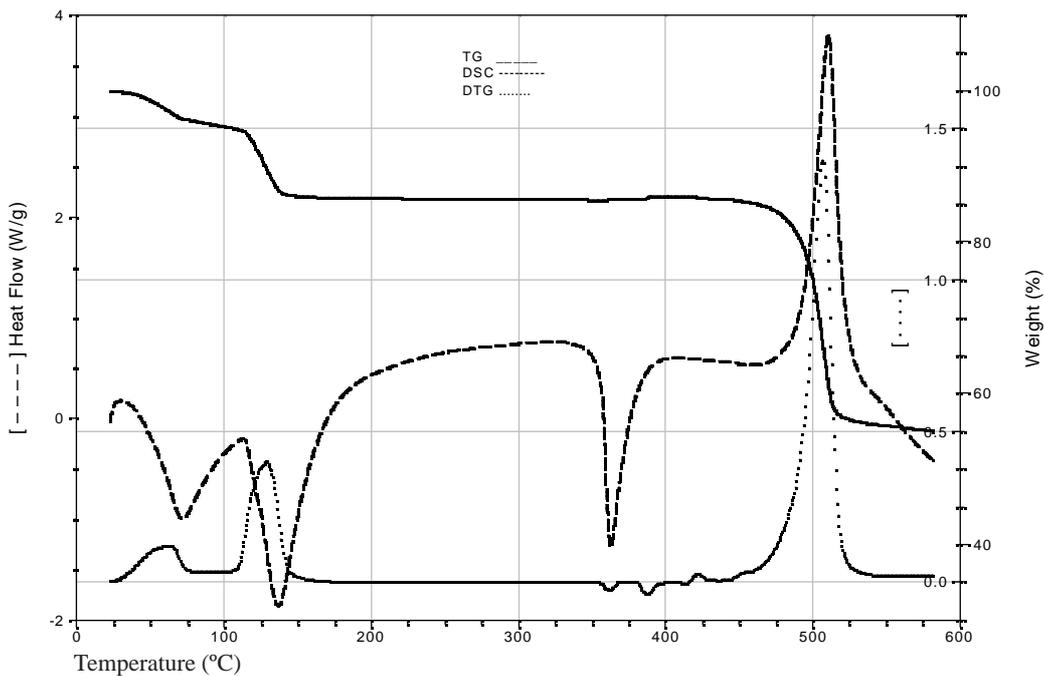


Figura 1- Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) e DSC (linha tracejada) da amostra padrão de sacarina sódica, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 70 mL/min; razão de aquecimento de 20 °C/min; suporte da amostra de α -Al₂O₃.

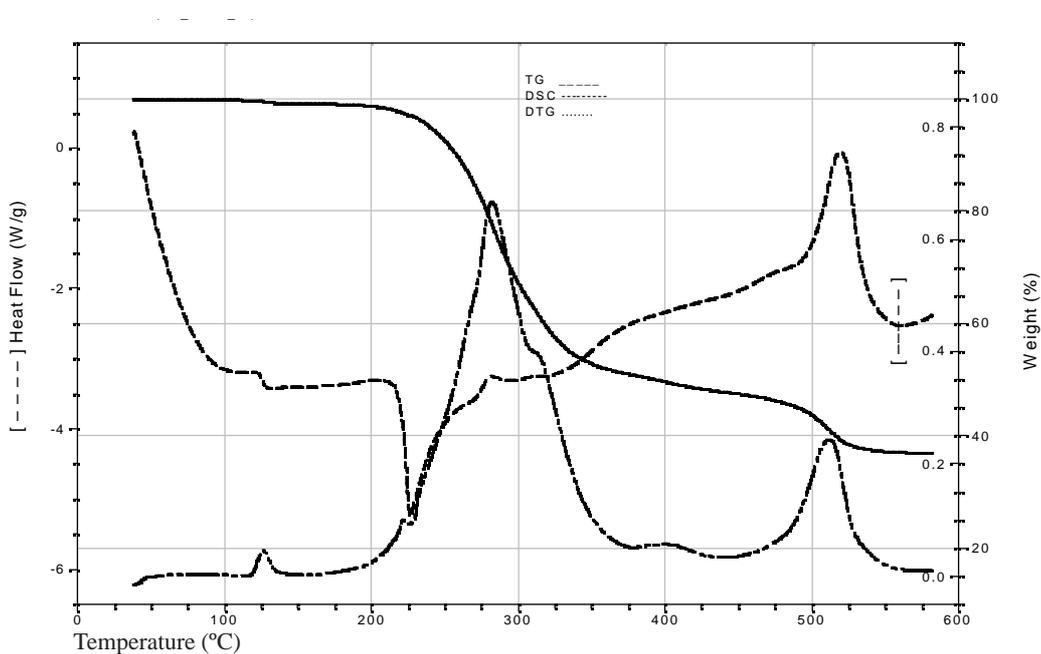


Figura 2 - Curvas TG (linha cheia), DTG (linha pontilhada) e DSC (linha tracejada) da amostra padrão de sacarina ácida, obtida em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 70 mL/min; razão de aquecimento de 20 °C/min; suporte da amostra de α -Al₂O₃.

$$T_s = T_0 - \frac{R T_0^2 x}{\Delta H_f} \left(\frac{1}{F} \right)$$

Equação 1- Equação de Van't Hoff para determinação do grau de pureza das amostras de sacarina.

onde:

T_s = temperatura da amostra

T_0 = fusão da amostra pura (K)

R = constante dos gases $8,314 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

x = fração molar de impurezas

ΔH_f = calor de fusão

F = fração total da amostra fundida à temperatura T_s

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados no equipamento FT-IR - 8400 (Shimadzu), com as amostras antes e após o aquecimento a 300 e 600 °C, em cujas curvas termogravimétricas foram observados patamares bem definidos.

Resultados e discussão

As curvas TG das amostras comerciais de sacarina sódica apresentaram-se todas semelhantes entre si e semelhantes à amostra padrão, com duas perdas de massa iniciais, correspondentes à desidratação com perda de dois mols de água (13,5 %) nas temperaturas de 40 – 80 °C e de 81 a 140 °C. De 140 a 450 °C esta substância manteve-se estável. Entre 450 e 530 °C houve nova perda de massa correspondente à combustão da matéria orgânica com formação de resíduo carbonizado (perda de 29,8 % do composto anidro). As curvas DSC apresentaram dois picos endotérmicos (40 – 80 °C e 81 – 140 °C) correspondentes à desidratação simultaneamente à curva TG. A 360 °C verificou-se pico endotérmico da fusão do composto. De 450 a 530 °C houve nova etapa de decomposição com pico exotérmico correspondente à combustão da subs-

tância e em concordância com a curva TG. O grau de pureza das amostras comerciais de sacarina sódica, segundo as curvas DSC foram calculados empregando-se a equação de Van't Hoff. (conforme Equação 1); da mesma forma para a amostra padrão de sacarina sódica, cujos resultados obtidos constam na Tabela 1. Os certificados de qualidade dos fornecedores citam como grau de pureza da amostra padrão de sacarina sódica como *maior que 99%* e das amostras comerciais (dadas como “sacarina solúvel”) como *maior que 98 %*.

A curva TG da amostra padrão de sacarina ácida mostrou que a mesma não possui água de hidratação; apenas quantidade mínima de água adsorvida. A primeira perda de massa ocorre de 200 até 370 °C (47,4 %), e daí até 560 °C com nova perda de massa (14,2 %) com formação de resíduo carbonizado (38,4 %). A curva DSC apresentou pico endotérmico correspondente à fusão a 226 °C, e um pico exotérmico de 450 a 570 °C correspondente à combustão do composto. O grau de pureza da amostra padrão de sacarina ácida não pode ser calculado porque, quando obtidas simultaneamente as curvas TG e DSC, verifica-se que uma parte da fusão coincide com perda de massa.

O grau de pureza das amostras padrão e comerciais de sacarina sódica foram determinados também por titulometria de precipitação conforme literatura (Baccan *et al.*, 2001) além de DSC, e comparados na Tabela 1.

Tabela 1 - Percentagem de pureza das amostras padrão e comerciais de sacarina sódica.

Amostras	% Pureza (DSC)	% Pureza (Titul. Precipitação)
Sacarina Sódica (Padrão)	99,5 %	99,4 %
Sacarina Sódica (amostra A)	98,8 %	98,6 %
Sacarina Sódica (amostra B)	98,6 %	98,3 %
Sacarina Sódica (amostra C)	98,9 %	98,6 %

Os espectros de FT-IR para a amostra padrão ou para as amostras comerciais de sacarina sódica (Figura 3) à temperatura ambiente mostram absorções características para o anel aromático (3080 , 1640 e 750 cm^{-1}); absorção de carbonila (1640 cm^{-1}) de amida secundária; e absorções do grupo SO_2 (1120 , 1150 , 1250 , 1300 cm^{-1}) da sulfimida (SO_2NH); estiramento O-H (3400 cm^{-1}). Na Figura 6, correspondente ao espectro FTIR para a sacarina ácida, à temperatura ambiente e comparado com a Figura 3, são verificados deslocamentos de algumas bandas, uma vez que este composto não possui o íon metálico complexado. Para a sacarina sódica após aquecimento a 300 °C (Figura 4), em relação à esta substância à temperatura ambiente (Figura 3), praticamente as mesmas absorções são observadas, exceto aquela da banda para O-H, evidenciando a perda de água de hidratação. Para a sacarina aquecida a 600 °C (Figura 5), o espectro de infra-vermelho mostra as seguintes absorções em 2.854 , 2.923 cm^{-1} correspondentes ao estiramento e deformação axial das ligações C – H. As absorções em 1.460 , 1.118 cm^{-1} correspondem as deformações angulares simétricas e assimétricas de ligações C – H (CH_2). As absorções em 3.421 , 2.360 e 615 cm^{-1} correspondem a umidade do KBr e CO_2 residual, respectivamente.

As amostras comerciais de sacarina são fornecidas com o nome de “sacarina solúvel” e, entre estas, no certificado de qualidade do produto, verifica-se

que o ponto de fusão é dado como 226 °C . No aparelho para determinação do ponto de fusão, este valor não pôde ser observado porque na verdade tratava-se de sacarina sódica, cujo ponto de fusão era superior a este valor. O ponto de fusão das amostras comerciais foi observado somente a 362 °C conforme as curvas DSC e quando aquecido em mufla até temperatura um pouco superior a esta.

Conclusões

Todas as amostras comerciais de sacarina solúvel testadas são de sacarina sódica, conforme os testes químicos qualitativos. As determinações químicas quantitativas foram realizadas por titulometria de precipitação, TG e DSC, com os quais foi possível estabelecer uma comparação sobre o grau de pureza de cada amostra.

Os fornecedores desta matéria-prima enviam certificados de qualidade do produto com valores do grau de pureza próximos dos encontrados com as técnicas utilizadas neste trabalho, sem contudo especificar qual o tipo de sacarina está sendo adquirida. Os pontos de fusão citados nos certificados de qualidade não correspondem ao da sacarina sódica mas sim da sacarina ácida, a qual não é comercializada por ser esta de menor solubilidade que as demais.

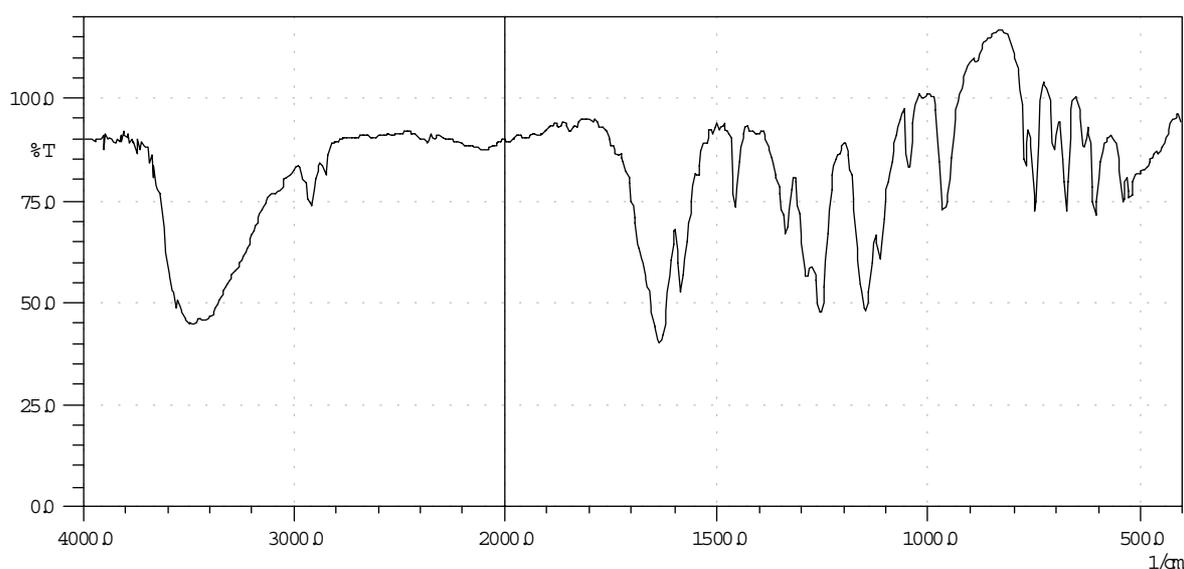


Figura 3 - Espectro FT-IR da sacarina sódica (padrão – temperatura ambiente)

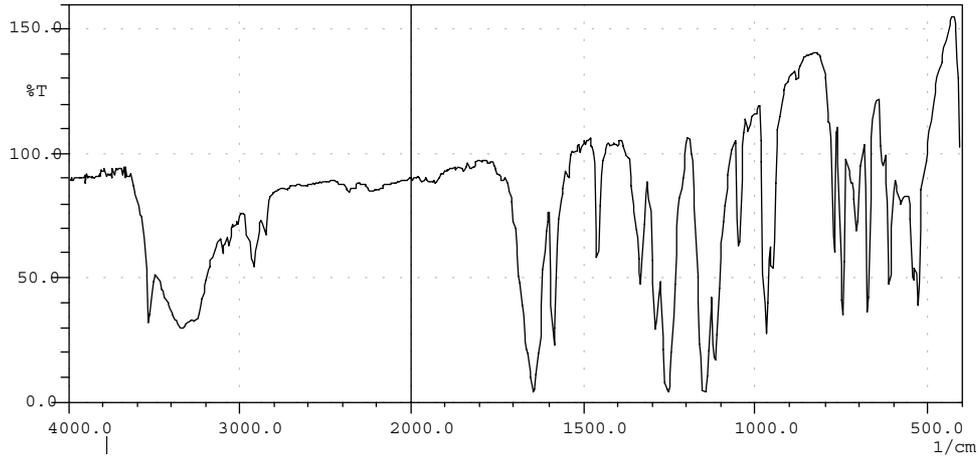


Figura 4- Espectro FT-IR da sacarina sódica (padrão – temperatura = 300 °C)

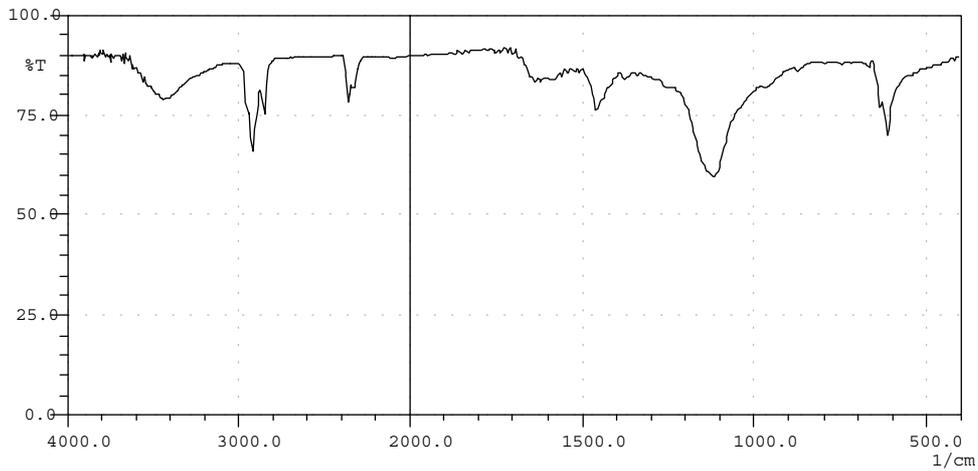


Figura 5- Espectro FT-IR da sacarina sódica (padrão – temperatura = 600 °C)

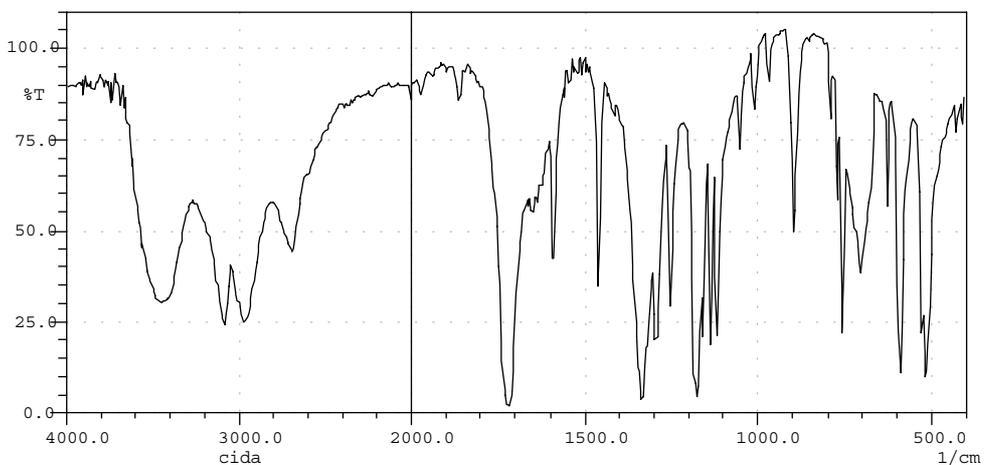


Figura 6- Espectro FT-IR da sacarina ácida (padrão – temperatura ambiente)

REFERÊNCIAS

- 1 BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2001. 3. ed.
- 2 BOBBIO, P. A. e BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. Ed. Varela, S. Paulo, 1995. p. 121 - 135.
- 3 CÂNDIDO, L. M. B. e CAMPOS, A. M.. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. Livraria Varela, São Paulo, 1996.
4. FARKAS, J. and MOHÁCSI-FARKAS, C. Application of differential scanning calorimetry in food research and food quality assurance. **Journal of Thermal Analysis** 47, 1787 – 1803, 1996.
- 5 GIOLITO, I. E IONASHIRO A nomenclatura em análise térmica - parte II. **Cerâmica** 34, (225), 163 – 164, 1988.
- 6 GROBOTH, G.. Quality assurance in testing laboratories. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 56, 1405 – 1412, 1999.
- 7 IONASHIRO, M. e GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação de resultados em análise térmica. **Cerâmica** 26, (121), 17 – 24, 1980.
- 8 PRODULOVE, K.. **Os alimentos em debate - uma visão equilibrada**. Livraria Varela, S. Paulo, 1996. p. 233 - 243.
- 9 RICHARDSON, M. J.. Standardisation and quality assurance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 56, 1401 – 1404, 1999.
- 10 TOMASSETTI, M., CAMPANELLA, L. AND AURELI, T. Thermogravimetric analysis of some spices and commercial food products. Comparison with other analytical methods for moisture content determination (part 3). **Thermochemica Acta** 143, 15 – 26, 1989.
- 11 WENDLANDT, W. W **Thermal analysis**. John Wiley & Sons, New York, 1986.