

Complementos alimentícios termoestáveis baseados em matrizes lamelares e vitamina C e B5.

Thermostable food supplements based on layer materials and vitamin C and B5.

RESUMO

Natália Cristina Zanotelli
natalia.zanotelli@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ana Cristina Trindade Cursino
anacursino@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

A procura por alimentos mais saudáveis tornou atrativo o uso de vitaminas como aditivos para a indústria alimentícia. Porém, esses micronutrientes essenciais são compostos muito sensíveis a diversos tratamentos aos quais os alimentos podem ser submetidos. Dessa forma, foi proposta a intercalação de vitaminas em hidroxissais lamelares para aumentar sua estabilidade térmica e tornar seu uso mais difundido. Também foi proposta a subsequente adsolubilização do aroma vanilina ao sólido, para promover um escape mais lento desse volátil e tornar o produto ainda mais atrativo. A co-precipitação foi o método utilizado para a produção dos sólidos de intercalação e os mesmos foram lavados até a água residual apresentar-se incolor. A caracterização dos produtos por difratometria de raios X e espectroscopia na região do infravermelho mostraram que ambas as vitaminas foram intercaladas entre as lamelas, mas a adsolubilização não foi bem-sucedida. Dessa forma adequações no método e alternativas no processo devem ser melhor estudadas para efetivar a adsolubilização.

PALAVRAS-CHAVE: Suplemento alimentício. Micronutrientes. Matrizes lamelares.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The demand for healthier foods has made attractive to use vitamins as additives for food industry. However, these essential micronutrients are very sensitive to many treatments to which foods can be submitted. Thus, it was proposed the intercalation of vitamins in lamellar hydroxysal to increase the stability and widespread their use. After that, was proposed the adsolubilization of vanillin aroma to the solid aiming a slower release of this volatile and make the product even more attractive. The selected method was co-precipitation used to produce the solids, these solids were washed until the residual water was colorless. The solids characterization was made by x-ray diffraction and infrared spectroscopy showed that both vitamins were intercalated between the layers, but adsolubilization was not successful. In this way adjustments in the method and alternatives in the process should be studied to a successfully adsolubilization.

KEYWORDS: Food supplement. Micronutrients. Layered compounds.

INTRODUÇÃO

Com o ritmo de vida cada vez mais acelerado, aumentou-se o consumo de produtos processados. Porém, a procura por alimentos com valor nutricional ainda é uma das exigências do consumidor. Dessa forma, a indústria alimentícia, para acompanhar a demanda do mercado, vêm utilizando com maior frequência aditivos aos produtos (AMANTE; BERTIN; SCHULZ, 2016, p.2).

Dentre os aditivos normalmente utilizados estão as vitaminas e os aromas. As vitaminas são moléculas orgânicas caracterizadas como micronutrientes essenciais ao metabolismo humano, tendo ação principal no crescimento, manutenção, desenvolvimento e funcionamento do corpo humano. O consumo de alimentos enriquecidos com vitaminas é reflexo da necessidade humana em obter esses micronutrientes por meio da alimentação, devido ao fato de não serem suficientemente produzidos no organismo.

O empecilho na utilização desses micronutrientes em alimentos é sua sensibilidade frente aos processos que são submetidos. Diversos estudos revelam perdas significativas de vitaminas em alimentos submetidos ao processamento, sendo os principais responsáveis por essa degradação o pH, temperatura, umidade, luz e presença de oxigênio (ABE-MATSUMOTO; SAMPAIO; BASTOS, 2018, p. 3; COMBS; MCCLUNG, 2012, p. 448; KONDOYAN, A.; et al., 2018, p. 3).

Outra classe de aditivos alimentícios de grande interesse são os aromas, compostos que além de tornar os alimentos e bebidas mais atrativos, melhoram as qualidades sensoriais. Assim, os aromas são frequentemente utilizados para manter, intensificar ou conferir cheiro aos produtos (FIB, 2015, p. 30). O problema com essa classe de compostos é sua rápida liberação, o que prejudica a aceitação do produto após um determinado período de tempo (TYLEWICZ; INCHINGOLO; RODRIGUEZ-ESTRADA, 2017, p. 297). A vanilina ou 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído, é um dos principais aromas adicionados à produtos alimentícios, cosméticos e agroquímicos devido ao agradável aroma de baunilha. Além das características sensoriais também apresenta atividade antimicrobiana, antioxidante, e sensibilidade a temperatura (CAVALCANTE, 2016, p. 26).

Dessa forma novas metodologias para melhorar a estabilidade das vitaminas e possibilitar uma lenta liberação de aromas são necessárias. Uma alternativa viável para isso é o uso de matrizes inorgânicas, por exemplo, os compostos lamelares.

Os compostos lamelares são assim denominados devido as suas unidades estruturais chamadas lamelas, essas que contêm ligações covalente ao longo das direções cristalográficas da lamela e ao longo da direção basal, se empilham. No caso de lamelas neutras são unidas por interações fracas do tipo de Van der Waals, enquanto que lamelas carregadas estão unidas por forças eletrostáticas (LERF, 2004, p. 554).

Essas estruturas são utilizadas para intercalações porque o espaço interlamelar possibilita o alojamento de espécies químicas – cátions, ânions, moléculas neutras, átomos e até macromoléculas – mantendo sua integridade estrutural e apenas expandindo ou contraindo sua estrutura ao longo do eixo basal (KRYSZEWSKI, 2000, p. 48).

Dessa forma, o presente trabalho propõe a intercalação das vitaminas C e B5 na matriz inorgânica de um hidroxissal lamelar de zinco e posterior adsorubilização do aroma de baunilha (vanilina), visando a capacidade desse composto lamelar de melhorar a estabilidade térmica e dificultar o escape de voláteis.

METODOLOGIA

Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau comercial ou analítico sem qualquer tratamento prévio. Utilizou-se a metodologia de co-precipitação, um método direto para obtenção de compostos intercalados. Nessa co-precipitação o pH é controlado e utiliza-se diretamente o ânion de interesse na preparação do hidroxissal (CHAKRABORTY; KOLE; KUMBHAKAR, 2012, p. 362). A solução obtida permanece em agitação magnética por 24 horas sendo em seguida centrifugada para retirada do líquido sobrenadante e conseqüentemente é realizada a lavagem do precipitado cinco vezes, com água destilada e centrifugação a 5000 rpm, por 5 min a temperatura ambiente. Subseqüentemente o sólido obtido é seco em estufa convencional a 60°C, macerado e armazenado.

A adsolubilização também foi baseada em métodos já descritos na literatura (HWANG; HAN; CHOY, 2001, p. 1020; ZHAO, et. al., 2011, p. 10254) onde as moléculas neutras, aromas, são colocadas em contato com a matriz já sintetizada, por um período de 15 dias a temperatura ambiente, utilizando pequena quantidade de solvente para solubilizar o aroma e favorecer sua entrada na matriz. O produto obtido é então lavado três vezes com éter etílico, centrifugado a 4000rpm e seco a temperatura ambiente.

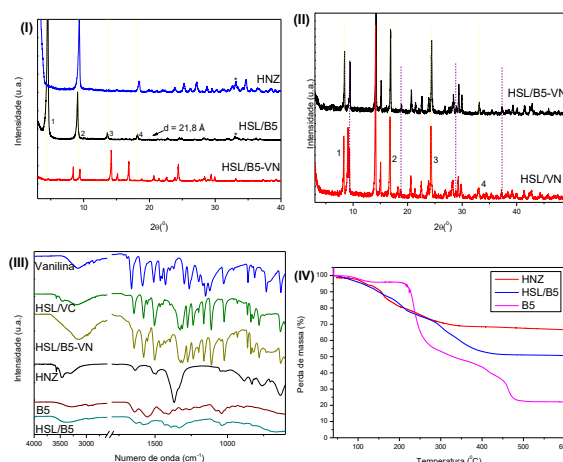
Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios x, análise térmica (TGA/DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Para a análise de difratometria de raios-x utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As análises foram realizadas no Laboratório de DRX da UNILA. As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Perkin Elmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa dos 600 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As medidas de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo: STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de Al_2O_3 de 150 μL , fluxo de oxigênio de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e medida entre 40 e 900 $^\circ\text{C}$. Para cada análise foi utilizado uma amostra de 6 a 8 mg.

RESULTADOS

VITAMINA B5

Pela análise do difratograma (Figura 1-I) observa-se que o produto de intercalação da vitamina B5, HSL/B5, apresenta boa cristalinidade, quatro ordens de repetição basal (h00), mantendo a estrutura lamelar do hidroxinitrato de zinco, HNZ, confirmada pela presença da indexação 021. Além disso, apresenta distância basal de 21,8 Å , resultado condizente com o tamanho estimado da molécula de ácido pantotênico de 10,5 Å , pelo programa Hyperchem, indicando o sucesso da intercalação. Porém, o padrão de difração para o sólido de adsolubilização da vanilina, (HSL/B5-VN), é bem diferente do precursor. Ao comparar o padrão obtido para o sólido de adsolubilização e o sólido obtido pela co-precipitação com a vanilina (HSL/VN), observa-se a grande similaridade (Figura 1-II). Isso indica que a vitamina não se coordena efetivamente com o centro metálico, e ao atuar como ânion trocável, ao adicionar o aroma, o mesmo substitui a vitamina.

Figura 1 – Análise dos sólidos para vitamina B5. DRX (I); DRX (II); FTIR (III); TGA (IV).



Fonte: Autoria própria.

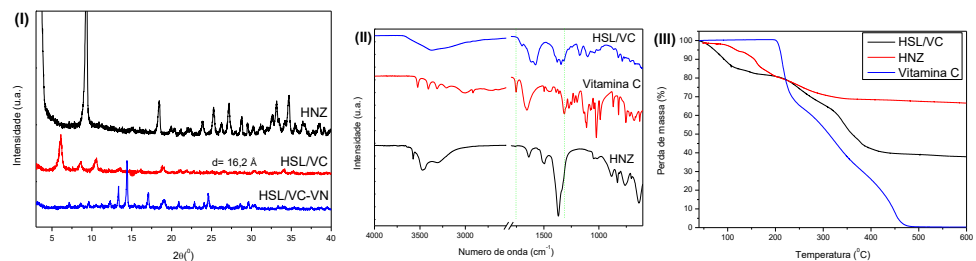
O FTIR do sólido HSL/B5 (Figura 1-III) não apresenta a banda característica do íon nitrato em 1365 cm^{-1} (CURSINO, 2010, p. 51) e possui bandas características da vitamina B5 como as bandas em 2967 cm^{-1} e 2877 cm^{-1} referentes ao estiramento N-H da amida primária, e a banda em 1629 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila, um pouco deslocada em relação à vitamina pura (1638 cm^{-1}), o que indica o sucesso da intercalação desse micronutriente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, p. 94; KATIYAR; KUMAR; SRIVASTAVA, 2018, p. 9147). Já o espectro para o sólido HSL/B5-VN confirma a substituição da vitamina pelo aroma, uma vez que praticamente todas as bandas presentes, são relativas a vanilina, como as bandas atribuídas ao estiramento C=O do grupo aldeído em 1645 cm^{-1} e banda referente ao estiramento C-C aromático presente no anel benzênico da vanilina em 1502 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1986, p. 282). Também se observa a grande similaridade com o espectro do sólido HSL/VN.

A técnica de TGA confirma a intercalação (Figura 1-IV), pela maior perda de massa do produto HSL/B5 em relação ao precursor HNZ, e também há uma melhora na estabilidade desse micronutriente uma vez que a degradação inicia em $267 \text{ }^\circ\text{C}$ quando intercalada, e pura essa degradação tem início em $199 \text{ }^\circ\text{C}$.

VITAMINA C

O sólido obtido da intercalação com a vitamina C, HSL/VC (Figura 2-I), mostra um padrão bem semelhante ao reportado por Hwang, Han e Choy, (2001, p. 1022). A intercalação dessa vitamina resultou em um padrão de difração menos cristalino que do hidroxinitrato de zinco puro, porém mantendo a estrutura lamelar e com uma distância basal calculada de $16,2 \text{ \AA}$, condizente com o tamanho estimado pelo programa Hyperchem do ácido ascórbico, $6,0 \text{ \AA}$. Esse aumento da distância basal é um indicativo do sucesso da intercalação. O produto de adsolubilização do aroma, HSL/VC-VN não mantém a estrutura lamelar ao apresentar um padrão de difração bem diferente dos precursores. Diversos fatores podem ser responsáveis por esse resultado, como por exemplo a formação de um novo composto pela reação entre a vitamina e o aroma.

Figura 2: Caracterização dos sólidos obtidos com a vitamina C. DRX (I); FTIR (II); TGA (III).



Fonte: Autoria própria.

O sucesso da intercalação é confirmado pelo espectro de infravermelho (Figura 2-II). O produto HSL/VC apresenta bandas características da vitamina como de estiramento C-O em 1315 cm^{-1} , porém as mesmas estão um pouco deslocadas isso pode ser atribuído ao sinergismo entre a vitamina C e a lamela, evidente pela banda referente ao estiramento do grupo C=O que aparece no sólido de intercalação em 1705 cm^{-1} e na vitamina pura em 1754 cm^{-1} (GASSER, 2009, p. 105). A intercalação também é confirmada pela inexistência de uma banda significativa do ânion nitrato em 1365 cm^{-1} .

A análise térmica (Figura 2-III) também confirma a existência da vitamina no espaço interlamelar, uma vez que a perda de massa do produto HSL/VC foi significativamente maior que o hidroxissal puro, HNZ.

CONCLUSÃO

A intercalação das vitaminas foi bem-sucedida para as vitaminas C e B5, melhorando a estabilidade desses micronutrientes se comparadas ao estado puro.

Já a adsolubilização não foi bem-sucedida, logo, é necessário repensar a metodologia ou modificar o aroma utilizado.

Assim, os sólidos de intercalação das vitaminas C e B5 podem ser aplicados a produtos alimentícios e de outros segmentos como suplementos, uma vez que houve melhora na sua estabilidade térmica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UTFPR/MD, ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (UNILA) e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária pela bolsa.

REFERÊNCIAS

- ABE-MATSUMOTO, L. T., SAMPAIO, G. R., BASTOS, D. H. M. Do the labels of vitamin A, C, and E supplements reflect actual vitamin content in commercial supplements? *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 72, p. 141–149, 2018.
- AMANTE, E. R.; BERTIN, R. L.; SCHULZ, M. Estabilidade de vitaminas no processamento de alimentos: uma revisão. *Boletim CEPPA*, v. 34, p. 1–13, 2016.
- CAVALCANTE, N. G. S. Estudo comparativo entre complexos de cobre com ligantes bases de schiff sintetizados a partir da quitosana. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

- CHAKRABORTY, S., KOLE, A. K., KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. *Materials Letters*, v. 67(1), p. 362–364, 2012.
- COMBS, G. F. Pantothenic Acid. *The Vitamins: Elsevier Inc.*, p. 339–348, 2012.
- COMBS, G. F.; MCCLUNG J. P. J. Sources of the Vitamins: The vitamins, p. 437–464, 2012.
- CURSINO, A. C. Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de protetor solar. 2010. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- FIB, F. I. B. Dossie Aromas, p. 30–53, 2015.
- GASSER, M. S. Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin C) delivery system — Intercalation and their controlled release properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 73, p. 103–109, 2009.
- HWANG, S. H.; HAN, Y. S.; CHOY, J. H. Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 22(9), p. 1019–1022, 2001.
- KATIYAR, A.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. *Materials Today: Proceedings*, v. 5(3), p. 9144–9147, 2018.
- KIEFER, W., MAZZOLINI, A. P., STODDART, P. R. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, p. 1538–1553, 2007.
- KONDJOYAN, A.; et al. Predicting The Loss Of Vitamins B3 (Niacin) And B6 (Pyridoxamine) In Beef During Cooking. *Journal of Food Engineering*, 2018.
- KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. *Synthetic Metals*, v. 109(1), p. 47–54, 2000.
- LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p.553-563, 2004.
- NAKAMOTO, K; Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds; New York: J. Wiley, 1986.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J.; Spectrometric identification of organic compounds. 7 ed. J. Wiley & Sons, 2005.
- TYLEWICZ, U.; INCHINGOLO, R.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T. Nutraceutical and Functional Food Components: Effects of Innovative Processing Techniques. Food aroma compounds: Elsevier Inc., p. 297-334, 2017.
- ZHAO, Q., et. al. Adsorption behavior of thiophene from aqueous solution on carbonate- and dodecylsulfate-intercalated ZnAl layered double hydroxides. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50(17), p. 10253–10258, 2011.