

Estabilização térmica da vitamina L pela intercalação em Hidróxidos Duplos Lamelares

Thermal Stabilization of vitamin L by intercalation into Layered Double Hydroxides

RESUMO

A fim de desenvolver aditivos alimentícios visando obtenção de vitaminas com melhor estabilidade térmica, o presente trabalho utiliza como matriz um hidróxido duplo lamelar intercalado com vitamina, sendo utilizada a vitamina L1, denominada de ácido 2-aminobenzóico a pH constante. O sólido resultante da intercalação foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por difratometria de raios X e por termogravimetria (TGA/DSC). Comprova-se que a vitamina L1 está intercalada, visto que o produto apresenta distância basal de 13,4 Å, o que corrobora com a intercalação de uma monocamada da vitamina entre as lamelas, uma vez que o tamanho da vitamina L1 e da lamela são de aproximadamente 6,2 Å e 4,8 Å, respectivamente. Observa-se, por meio da espectroscopia vibracional no infravermelho, bandas características da vitamina L1, como a presença de bandas característica de amina primária N-H em 3130 e 3294 cm^{-1} e os estiramentos assimétricos e simétricos do ânion carboxilato em 1650-1550 cm^{-1} , corroborando o observado pelo DRX. Por meio dos ensaios térmicos, observou-se uma melhora da estabilidade térmica de 213 °C. Logo, o híbrido organo-inorgânico obtido possui propriedades nutracêuticas e significativa melhora na estabilidade térmica, sendo adequado para possíveis aplicações na indústria de alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Vitamina L1. Estabilidade térmica. Hidróxidos duplos lamelares. Intercalação.

ABSTRACT

In order to develop food additives to obtain vitamins with higher thermal stability, the present work uses as a matrix a layered double hydroxide intercalated with vitamin L (2-aminobenzoic acid) at constant pH. The intercalation product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), powder X-ray diffraction (XRPD), and thermal analysis (TGA/DSC). The basal distance of intercalation product is 13.4 Å, which suggest that the intercalation of a vitamin occur in a monolayer arrangement, since the size of the vitamin L1 and the layered are approximately 6.2 Å and 4.8 Å, respectively. Besides that, it

Nájila Mikaeli Pauli

najilapauli@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ana Cristina Trindade Cursino

anacursino@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



is possible observed, by FTIR, characteristic bands of vitamin L1, such as the presence of characteristic bands of primary amine N-H in 3130 and 3294 cm^{-1} and the asymmetric and symmetrical stretches of the carboxylate anion in 1650-1550 cm^{-1} , corroborate with observed by DRX. The TGA curves showed improved thermal stability by 213 °C in the intercalation product. Therefore, the organo-inorganic hybrid follows nutraceutical properties and improves thermal stability, being suitable for applications in the food industry.

KEYWORDS: Vitamin L1. Thermal stability. Lamellar double hydroxides. Intercalation.

INTRODUÇÃO

Alimentos processados industrialmente possuem uma longa vida útil, entretanto, são sujeitos a uma série de fatores que alteram sua composição nutricional natural. As vitaminas são substâncias muito sensíveis e degradadas facilmente quando expostas a estes fatores, tais como: pH, luz, presença de oxigênio, etc. Elas são imprescindíveis para a normalização do metabolismo dos seres vivos (CORREIA et al., 2008).

Com o crescente interesse dos consumidores por alimentos processados e com propriedades nutraceuticas, há o incentivo de pesquisas e estudos para o avanço no desenvolvimento de produtos novos (LIRA et al., 2009).

O ácido 2-aminobenzóico, conhecido como vitamina L1, tem uma função importante que atua na síntese de serotonina, fundamental para a lactação humana, por isso é conhecida como vitamina L. Auxilia, também, na síntese de ácido quinolínico, que protege contra oxidação, estresse e ajuda a prevenir os radicais livres. A vitamina degrada facilmente em exposição à luz e altas temperaturas, e é pouco solúvel em água (BELÉN et al., 2019).

Como descrito anteriormente, as vitaminas podem ser facilmente degradadas e, em vista disso, como opção de proteção podem ser usadas matrizes inorgânicas, por sua relevância e baixo custo. Estes materiais inorgânicos como os hidróxidos duplos lamelares (HDL), vem sendo utilizados pela indústria farmacêutica na produção de medicamentos como sistemas de liberação lenta, pela não toxicidade e por ser biocompatível. Tendo sua fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_x/n \cdot yH_2O$, onde M^{2+} corresponde a um cátion metálico divalente, o Zn^{2+} , M^{3+} corresponde a um cátion metálico trivalente, o Al^{3+} e, A^{n-} corresponde ao ânion intercalado, sendo o objetivo deste trabalho a intercalação da vitamina L1 com a intenção de desenvolver aditivos alimentícios com maior estabilidade térmica (CREPALDI; VALIM, 1998 ; GAO et al., 2013).

METODOLOGIA

O presente trabalho utiliza como matriz um hidróxido duplo lamelar intercalado com vitamina, cuja fórmula geral é $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(\text{vitamina})_{0,25} \cdot 2H_2O$, sendo utilizada a vitamina L1. O método de síntese utilizado foi o de coprecipitação, a temperatura ambiente. Fez-se uma solução com 0,03 mol de nitrato de zinco e 0,01 mol de nitrato de alumínio (Dinâmica – PA). Posteriormente, esta solução foi adicionada a uma solução contendo 0,03 mol do sal da vitamina

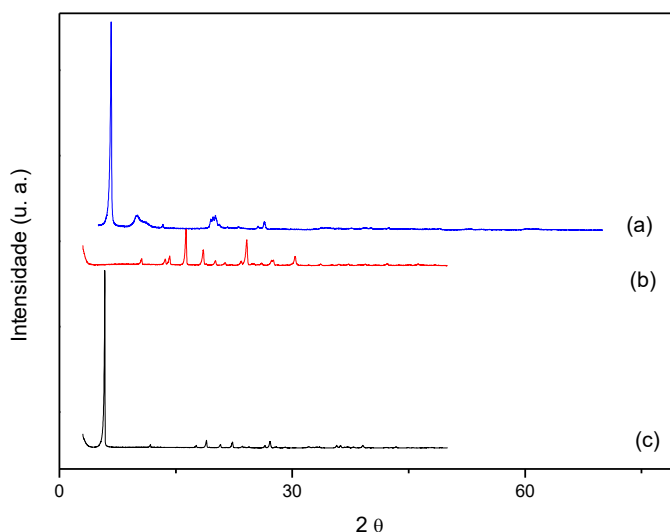
(um excesso de 3 vezes em relação a capacidade de troca iônica) sob vigorosa agitação. O pH foi corrigido com a adição de NaOH (1 mol/L), até atingir pH 7,7, permanecendo em agitação por 24 horas, sendo monitorado com o pHmetro (PHS-3E) de resolução 0,01. Posteriormente, fez-se a lavagem do composto 3 vezes e centrifugou-se a 5000 rpm durante 5 minutos com temperatura a 25°C. O sólido obtido foi secado em estufa a 40°C e macerado para armazenamento em local adequado.

O sólido obtido foi caracterizado por difratometria de raios X, realizado na Universidade Federal Latino-Americana (UNILA), na qual utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical, modelo Epyrean com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As demais caracterizações foram executadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira, sendo essas, a espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizada por meio do espectrofotômetro da marca PerkinElmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um selenato de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e a análise termogravimétrica (TGA/DSC), realizada por meio de um equipamento da marca PerkinElmer, modelo: STA 6000 Thermal-Analyzer, utilizando cadinhos de Al_2O_3 de 150 μL , fluxo de oxigênio de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade de aquecimento de 10°C/min e medida entre 40 e 700°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio na proporção 3:1, apresenta uma distância basal de 8,84 Å , conforme observado por Mahjoubi et al. (2017). Por meio do difratograma de raios X foi possível constatar a intercalação do ânion 2-aminobenzoato (vitamina L1) no hidróxido duplo lamelar (HDL/2AB) (Figura 1-a), visto que o produto de intercalação apresenta distância basal de 13,4 Å , o que corrobora com a intercalação de uma monocamada da vitamina entre as lamelas, uma vez que o tamanho da vitamina L1 e a espessura da lamela são de aproximadamente 6,2 Å e 4,8 Å , respectivamente (CARLINO, 1997; CURSINO et al., 2015).

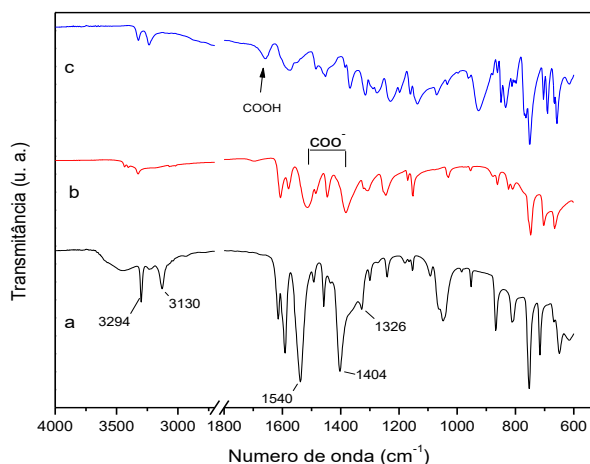
Figura 1 – Difratogramas de raios X dos sólidos: HDL/2AB (a), 2-aminobenzoato de sódio (b), ácido 2-aminobenzóico (c).



Fonte: Próprio autor (2020).

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do HDL/2AB (Figura 2-a), do 2-aminobenzoato de sódio (Figura 2-b) e do ácido 2-aminobenzóico (Figura 2-c), corrobora com os dados do DRX, uma vez que o produto não apresenta banda característica do estiramento do ânion nitrato em 1384 cm^{-1} e possuem bandas características de amina primária N-H em 3130 e 3294 cm^{-1} , bem como uma banda característica de amina ligada a um anel aromático em 1326 cm^{-1} . O ácido 2-aminobenzóico (Figura 2-c) apresentou uma banda em 1660 cm^{-1} característica do grupo carboxílico (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010). Foram analisados também os estiramentos assimétricos e simétricos do ânion carboxilato do produto intercalado, registrado em 1540 cm^{-1} e em 1404 cm^{-1} , respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006; PAVIA, 2009).

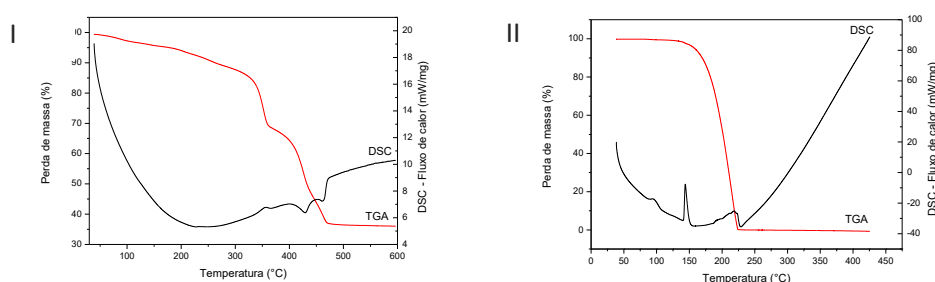
Figura 2 – Espectros no infravermelho dos sólidos: HDL/2AB (a), 2-aminobenzoato de sódio (b), ácido 2-aminobenzóico (c).



Fonte: Próprio autor (2020).

Por meio dos ensaios térmicos, observa-se na Figura 3-I, que o composto HDL/2AB apresenta perdas de massa entre 150 °C e 250 °C, associadas a um evento endotérmico, proveniente da perda de água adsorvida ou de água de intercalação. A perda de massa de 31% entre 360 °C e 480 °C correspondente a eventos endotérmicos em 428 °C e 462 °C é característico da desidroxilação da lamela (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010; CURSINO et al., 2015; MAHJoubi et al., 2017). Observa-se também um pico exotérmico referente à combustão de matéria orgânica em 143 °C da vitamina em seu estado puro (Figura 3-I), já no produto de intercalação, nota-se um evento exotérmico referente à combustão de matéria orgânica (vitamina L1) em 356 °C. Com isso pode-se comprovar uma melhora da estabilidade térmica em 213 °C.

Figura 3 – Curvas de análise térmica (TGA/DSC) do HDL/2AB (I), 2-aminobenzoato de sódio (II).



Fonte: Próprio autor (2020).

CONCLUSÃO

Por meio da análise do difratograma de raios X, comprova-se a intercalação da vitamina L1. Com a análise de TGA/DSC, observou-se que a vitamina L1 inicia sua decomposição em aproximadamente 143 °C e com a intercalação passou a degradar em 356 °C. Conclui-se então uma melhora no aumento da estabilidade térmica em 213 °C. Logo, o híbrido organo-inorgânico obtido referente à vitamina L1 possui propriedades nutracêuticas e significativa melhora na estabilidade térmica, sendo adequado para possíveis aplicações na indústria de alimentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UTFPR/MD e pelo espaço e oportunidade, a Universidade Federal Latino-Americana (UNILA) pela parceria com os equipamentos, à Prof. Dr. Ana Cristina Trindade Cursino pela orientação e aos órgãos de fomento CAPES, Fundação Araucária e CNPq pelo auxílio financeiro e apoio.

REFERÊNCIAS

BELÉN, V. M. et al. Nanoencapsulation as fluorescence enhancer of vitamin L1 (anthranilic acid). An exhaustive study. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 198-203, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.008>. Acesso em: 02 ago. 2020.

CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, v. 98, n. 1-2, p. 73-84, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00619-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00619-4). Acesso em: 02 ago. 2020.

CORREIA, L. F. M.; FARAONI, A. S.; SANT'ANA, H. M. P. Efeitos do processamento industrial de alimentos na estabilidade de vitaminas. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, n. 1, p. 83-95, 2008. Disponível em: [http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/204/209#:~:text=A LIMENTOS%20SOBRE%20A%20ESTABILIDADE%20DE%20VITAMINAS,- Laura%20Fernandes%20Melo&text=%E2%88%8ERESUMO%3A%20O%20processamento%20industrial,entre%20os%20constituintes%20de%20alimentos](http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/204/209#:~:text=A%20LIMENTOS%20SOBRE%20A%20ESTABILIDADE%20DE%20VITAMINAS,-Laura%20Fernandes%20Melo&text=%E2%88%8ERESUMO%3A%20O%20processamento%20industrial,entre%20os%20constituintes%20de%20alimentos). Acesso em: 28 jul. 2020.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/205702387.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2020.

CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. DA C.; WYPYCH, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 1, p. 49-55, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.007>. Acesso em: 02 ago. 2020.

CURSINO, A. C. T. et al. Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 336-342, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.055>. Acesso em: 28 jul. 2020.

GAO, X. et al. Intercalation and controlled release properties of vitamin C intercalated layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 174–180, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.04.028>. Acesso em: 28 jul. 2020.

LIRA, C. R. G. et al. Nutracêuticos: aspectos sobre segurança, controle de qualidade e legislação. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 90, n. 1, p. 45–49, 2009. Disponível em: http://www.rbfarma.org.br/files/pag_45a49_180_nutraceuticos.pdf. Acesso em: 28 jul. 2020.

MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>. Acesso em: 02 ago. 2020.

PAVIA, D. L. et al. Introduction to Spectroscopy: 4. ed. **Califórnia: Belmont, Cengage Learning**, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos: 7. ed. **Rio de Janeiro: Editora LTC**, 2006.