

Vitamina L intercalada em hidroxissal de zinco e adsolubilizada com corante *bordeaux*.

Vitamin L intercalated into layered zinc hydroxide and adsolubilized with bordeaux dye.

RESUMO

Para a obtenção de um aditivo alimentar multifuncional, utilizou-se a intercalação da vitamina L1 (ácido 2-aminobenzoico) em um hidroxissal lamelar de zinco (HSL), para tal utilizou-se o método de co-precipitação. Após a intercalação foi proposta a adsolubilização do corante vermelho Bordeaux (VB), utilizado na indústria alimentícia com a finalidade de conferir e intensificar a cor do alimento. A intercalação da vitamina L1 pode ser comprovada por meio da difratometria de raios K(DRX), uma vez que o observou-se aumento da distância basal de 13,4Å, pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), na qual o espectro apresenta bandas características da vitamina e do hidroxissal e pela análise térmica (TGA/DSC), na qual verificou-se melhora na estabilidade térmica com aumento da temperatura de degradação de 327 °C. O produto adsolubilizado (HSL/L1-VB) apresenta cor rosa, o que confirma a presença do corante, embora a curva termogravimétrica apresente perda de massa em temperatura próximas ao produto intercalado (HSL/L1) e no espectro de FTIR às bandas característica do corante estejam sobrepostas às bandas da vitamina.

PALAVRAS-CHAVE: Intercalação. Adsolubilização. Corante. Vitamina L1. Hidroxissal lamelar.

ABSTRACT

To obtain multifunctional food additive, vitamin L1 (2-aminobenzoic acid) was intercalated into layered zinc hydroxysalt (HSL) using the co-precipitation method. After intercalation, the dye, bordeaux red, was adsolubilized. This dye is used in food industry to conferring and intensifying the color of the food. The intercalation of vitamin L1 can be proven by the x-ray diffraction (XRD) and the basal distance calculated is 13,4 Å, by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), the spectrum show characteristic bands of vitamin and hydroxysalt. TGA curves showed improved thermal stability by 327°C in the intercalation product. The adsolubilized product (HSL/L1-VB) presents pink color, confirms the presence of the dye, although the thermogravimetric curve shows loss of mass at temperature close to the intercalated product (HSL/L1) and in the FTIR spectrum the bands characteristic of the dye are superimposed on the vitamin bands.

KEYWORDS: Intercalation. Adsolubilization. Dye. Vitamin L1. Layered hydroxysalt.

Maria Angélica Araujo

maria_angelicaaraujo@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Náíila Mikaeli Pauli

najila_mikaeli@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.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

As vitaminas são substâncias orgânicas presentes em muitos alimentos em pequenas quantidades e são indispensáveis para o funcionamento do organismo. Sua ausência sistemática na alimentação resulta, quase sempre, em crescimento e desenvolvimento deficientes e outras perturbações orgânicas, configurando-se um quadro sintomatológico característico de carência. Independente dos fatores ambiente, a maioria dos organismos animais é incapaz de sintetizá-las, razão pela qual precisam ser incluídas na alimentação. (PAIXÃO, 2004).

Uma das vitaminas presente em diversos setores é o ácido 2-aminobenzóico ou vitamina L1 também conhecida por ácido antranílico, é um intermediário na biossíntese de neurotransmissores serotonina, desempenha um papel importante na geração de quinolínico no cérebro. O Ácido 2-aminobenzóico, tem grande importância na medicina, e tem aplicações em outros setores, inclusive nas indústrias de corantes, farmacêutica, alimentos, cosméticos e perfumaria. Essa vitamina apresenta baixa solubilidade em água, e instável quando exposta a luz (BELÉN, 2019).

Além das vitaminas, um dos aditivos alimentares muito utilizados pela indústria alimentícia é os corantes, adicionados aos alimentos com a finalidade de conferir ou intensificar a cor. São classificados como corantes naturais ou sintéticos, sendo derivados de plantas e animais (TEIXEIRA, 1969).

O corante vermelho *bordeaux* é composto por uma mistura dos corantes Amarantho (95%) e Azul Brilhante (5%), sendo sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão. É utilizado na indústria alimentícia por apresentar boa estabilidade ao calor, luz e acidez, mas não resiste na presença de agentes redutores, como o ácido Ascórbico e dióxido e enxofre. Utilizado em bebidas, sorvetes, misturas para bolo, sopas, cereais, molhos para saladas, gomas de mascar, chocolate, café e geleias (CAMPOS, 2014; CÂMARA, 2017; SILVA *et al.*, 2008).

Uma alternativa para melhorar a estabilidade tanto das vitaminas quanto dos corantes é utilizar matrizes inorgânicas, como os compostos lamelares, para proteção (ZANOTELLI, 2019).

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais, nas quais os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades denominado lamelas, sendo ligadas umas às outras, por meio de interações fracas ou interações eletrostáticas entre íons. Os hidroxissais lamelares (HSL) são trocadores aniônicos, com fórmula genérica descrita como $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$, onde M^{2+} é um cátion metálico divalente podendo ser Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , sendo utilizado nesse trabalho o Zn^{2+} e A^{n-} ou ânion hidratado, intercalado entre as lamelas (CURSINO, 2014., SILVA *et al.*, 2013).

Com essas características estruturais, uma grande variedade de ânions podem ser intercalados entre as lamelas do HSL, desde estruturas simples até moléculas com atividade nutricionais/nutracêuticas (HWANG; HAN; CHOY, 2001 apud ZANOTELLI, 2019).

Além da intercalação, uma técnica que vem se mostrando uma alternativa promissora é adsolubilização. A adsolubilização ou co-adsorção é um fenômeno, caracterizado pela adsorção de surfactantes em interfaces sólido-líquido, por

exemplo, podendo modificar a superfície do sólido e favorecer a absorção de moléculas da solução pela qual não seria adsorvidas pelo sólido na ausência do surfactante (FARIAS, 2010). A adsolubilização é um processo importante, devido ao caráter hidrofóbico gerado entre as lamelas, após a intercalação de espécies aniônicas (CURSINO, 2014., BRUNA et al, 2006). Devido ao caráter hidrofóbico gerado, é possível intercalar entre os compostos produzidos, moléculas neutras, que antes não poderiam ser intercaladas, devido à ausência de carga formal (CURSINO et al., 2013; TAVARES, et al .,2017).

Visando maior estabilidade térmica, o objetivo deste trabalho é a intercalação da vitamina L1 em hidroxissais lamelares de zinco (HSL) e, posteriormente, a adsolubilização do corante vermelho *bordeaux* (VB), visando a obtenção de um aditivo alimentar multifuncional.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização das sínteses, os reagentes utilizados foram: ácido 2-aminobenzóico (Synth – PA, 99,5%), nitrato de zinco hexaidratado (Dinâmica –PA, 96%), hidróxido de sódio (Dinâmica –PA, 98%) e corante vermelho *bordeaux* (CONDITEC), todos os reagentes químicos utilizados são de grau analíticos e foram utilizados sem etapas adicionais de tratamento e purificação.

A intercalação foi realizada, pelo método de co–precipitação química, já descrito na literatura, onde utiliza-se o ânion de interesse a pH controlado para a obtenção do hidroxissal lamelar (YOU, 2002., CHAKRABORTY, 2012).

Primeiramente, preparou-se 200 mL de uma solução aquosa, contendo 0,021 mol de ácido 2-aminobenzóico (vitamina L1) e, posteriormente, adicionou-se 0,87 mol de NaOH. Em seguida preparou-se uma solução de 200 mL contendo 3,90 mol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, que foi adicionada lentamente à solução da vitamina, sendo o ajustado para 7,12 mol. O sólido formado foi lavado com água destilada centrifugado a 5000 rpm, por 5 mim, sendo esse processo repetido por 5 vezes, posteriormente, o sólido foi seco em estufa convencional em temperatura a 60 °C, macerado e guardado em recipiente adequado.

Para a síntese de adsolubilização misturou-se 1,56 mol do composto intercalado HSL-L1 com 4,48 mol do corante vermelho *bordeaux*, a um excesso, de 4 vezes em relação a capacidade de troca iônica, em seguida adicionou-se uma pequena quantidade de água para a solubilização do corante. A mistura permaneceu em temperatura ambiente por 7 dias. O produto obtido é então lavado com água destilada centrifugado a 5000 rpm, por 7 min, sendo esse processo repetido até a obtenção da água residual incolor. Posteriormente, o sólido obtido foi seco em estufa convencional a uma temperatura de 40 °C, macerado e guardado em recipiente adequado.

A partir dos sólidos obtidos realizou-se a caracterização no espectrofotômetro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), 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 dos 4000 aos 600 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As medidas de TGA/DSC foram realizadas em um equipamento da marca

PerkinElmer, Modelo: STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de Al₂O₃ de 150 µL, fluxo de oxigênio de 20 mL.min⁻¹, velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e medida entre 40 e 900 °C. Para a análise de difratometria de raios x utilizou-se um difratômetro da marca Bruker, modelo D2 PHASER com fonte de radiação de CuKα = 1,5418 Å, corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário UTFPR Londrina.

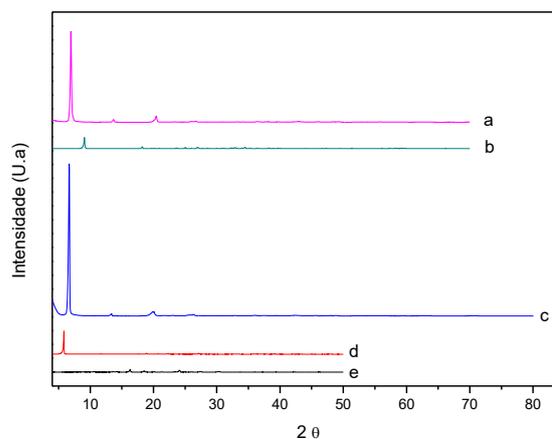
RESULTADOS E DISCUSSÃO

VITAMINA L1

Por meio da difratometria de raios X é possível verificar que o hidroxinitrato de zinco (HNZ) (Fig 1a) apresenta uma boa cristalinidade e uma distância basal de 9,74 Å (CURSINO,2010). O produto de intercalação com a vitamina L1 (HSL/L1) (Fig 1b) também apresentou boa cristalinidade e uma distância basal de 13,4 Å, o que corrobora com a intercalação de uma camada da vitamina L1 entre as lamelas, visto que o tamanho da mesma, e a espessura da lamela são de aproximadamente 6,2 Å e 4,8 Å, respectivamente (CURSINO, 2015; CARLINO 1997). Nota-se também que não são observados picos característicos dos precursores, aminobenzoato de sódio (S-L1) (Fig 1c) e ácido 2-aminobenzóico (L1) (Fig 1d).

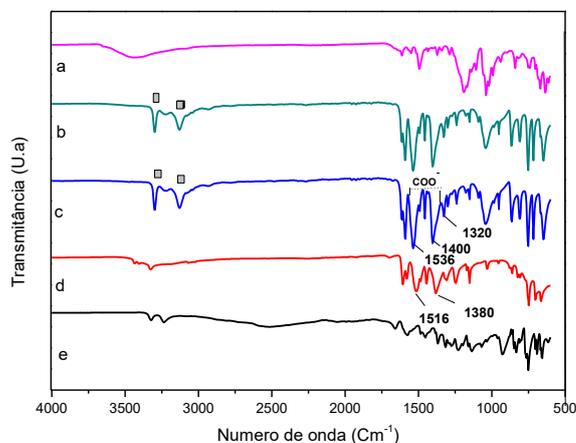
O difratograma de raios X do produto (HSL/L1-VB) (Fig 1a) apresenta boa cristalinidade e uma distância basal de 13 Å. Essa diminuição na distância basal, em relação ao precursor HSL/L1 (Fig 1c), pode ser devido à melhor acomodação das moléculas interdigitalizadas de vitamina ou, até mesmo, substituição por moléculas de corante.

Figura 1- Difratograma de Raios x para os sólidos obtidos: HSL/L1-VB (a) HNZ(b) HSL/L1 (c) S-L1 (d) L1(e)



Fonte: Autoria própria (2020).

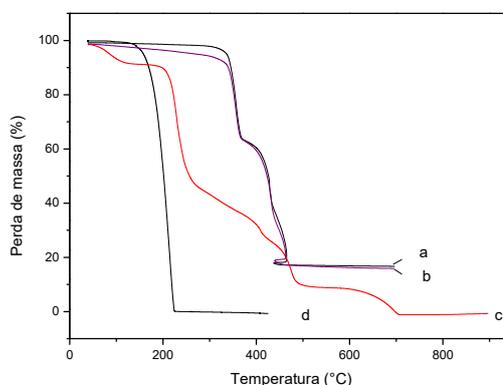
Figura 2- Espectros de FTIR dos sólidos: VB (a) HSL/L1-VB (b) HSL/L1 (c) S-L1 (d) L1 (e)



Fonte: Autoria própria (2020).

Pode se observar na figura 2, que o produto de intercalação (HSL/L1) (Fig 2c) apresenta bandas características da vitamina L1 pura (Fig 2e) provenientes da vibração N-H da amina primaria em 3138 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} e uma banda em 1320 cm^{-1} , característica de deformação axial de C-N do anel aromático ligado a amina (NAKAMOTO, 1986). A diferença de frequência entre as ligações simétricas e assimétricas do grupo COO^- , concede informações sobre como o ânion se coordena ao centro metálico, o resultado obtido indica que está ligado em ponte, devido a pequena diferença entre os estiramentos do produto HSL/L1 (Fig 2c) e do sal da vitamina (S-L1) (Fig 2d) (CURSINO *et al.*, 2010). O sólido adsolubilizado (HSL/L1-VB) (Fig 2b) apresenta bandas que coincidem com o composto de intercalação (HSL/L1) (Fig 2c), devido à possível sobreposição não é possível afirmar que existem bandas características do corante Vermelho *Bordeaux* (VB) (Fig 2a).

Figura 3- TGA dos sólidos: HSL/L1-VB (a) HSL/L1 (b) L1 (c) VB (d)



Fonte: Autoria própria (2020).

A técnica de TGA/DSC confirma a intercalação (Fig 3), pela maior perda de massa do produto intercalado HSL/L1 (Fig 3a) em relação ao hidroxinitrato de zinco. A vitamina pura (Fig 3d), inicia sua decomposição em 142°C, caracterizada por um evento exotérmico referente a combustão de matéria orgânica (não mostrado). Após a intercalação, para composto HSL/L1, nota-se que sua decomposição inicia em 327°C (Fig 3a). Observa-se perda de massa entre 150°C e 250°C, que remete a perda de água adsorvida ou de intercalação. A perda de massa entre 370°C e 472°C, associada a um evento endotérmico em 463,80°C relacionado à desidroxilação da lamela (CURSINO, 2015; CURSINO, 2010; MAHJOURI, 2017). Para o composto adsolubilizado HSL/L1-VB (Fig 3b) observa-se que não houve uma melhora significativa na estabilidade térmica, visto que, o composto de adsolubilização HSL/L1-VB degradou em temperaturas próximas ao produto intercalado HSL-L1 (Fig 3a). Para verificar a efetiva adsolubilização do corante, será realizada análise de microscopia eletrônica de varredura.

CONCLUSÃO

Por meio da difratometria de raios X (DRX) comprova-se a intercalação da vitamina L1 na matriz lamelar, na qual observou-se uma distância basal de 13,4 Å, pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), o produto intercalado (HSL/L1) apresenta bandas características da vitamina pura e do hidroxissal e pela análise térmica (TGA/DSC) observa-se uma melhora na estabilidade térmica com o aumento da temperatura de degradação em 327°C.

O produto de adsolubilização (HSL/L1-VB) apresenta cor rosa, o que confirma a presença do corante, embora não se tenha constatado aumento da distância basal, a curva termogravimétrica apresente perda de massa em temperatura próximas ao produto intercalado (HSL/L1) e no espectro de FTIR às bandas característica do corante estejam sobrepostas às bandas da vitamina.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem a UTFPR-MD, aos órgão de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária e ao Laboratório Multiusuário UTFPR Londrina.

REFERÊNCIAS

BELÉN, V. M., et. al. Nanoencapsulation as fluorescence enhancer of Vitamin L1 (anthranilic acid). An exhaustive study. **Food Hydrocolloids**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.008>. Acesso em: 6 Junho. 2020.

CAMPOS, P. R. P. Desenvolvimento e Validação de método de Quantificação de Corantes em Amostras de suco Artificial em Pó. 2014. Tese (Pós Graduação em Química)– Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17792/1/PauloRPC_I_ESE.pdf. Acesso em: 23 Agosto. 2020.

BRUNA, F., PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., CORNEJO, J., ULIBARRI, M. A., Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 33, p.116-124, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.004>. Acesso em: 22 Junho. 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/S01672738\(96\)00619-4](https://doi.org/10.1016/S01672738(96)00619-4). Acesso em: 25 Agosto. 2020.

CHAKRABORTY, S.; KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v.67, p.362–364, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.018>. Acesso em: 21 Junho. 2020.

CÂMARA, A. M. Corante Azo: Características Gerais, Aplicações e Toxicidade. 2017. Trabalho de Conclusão do Curso (Nutrição)– Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/5117/1/Corantesazocaracter%C3%ADsticas_2017_Trabalho%20de%20Conclus%C3%A3o%20de%20Curso Acesso em: 25 Agosto. 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: 24 Agosto. 2020.

CURSINO, A. C. T.; et al. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 397, p. 88–95, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.059>. Acesso em: 24 Agosto. 2020.

CURSINO, A. C. T. Compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/38007/R%20-%20T%20-%20ANA%20CRISTINA%20TRINDADE%20CURSINO.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 20 Junho. 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: 24 Agosto. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>. Acesso em: 15 Junho. 2020.

MARANGONI, R. Materiais Multifuncionais Obtidos a partir da Intercalação de Corantes Aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros. 2009. 214f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009. Disponível em: https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/19522/Rafael_Marangoni_TESE.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 6 Julho. 2020.

NAKAMOTO, K **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds**; New York: J. Wiley, 1986.

PAIXÃO, J. A.; STAMFORD, T. L. M. Vitaminas lipossolúveis em alimento: uma abordagem analítica **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 96-105, fevereiro de 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S010040422004000100020>. Acesso em: 2 Julho. 2020.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFAX simulation studies of Mg(OH)₂. **Materials Research Bulletin**, v.38, p.731-740, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S00255408\(03\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S00255408(03)00070-9). Acesso em: 26 Julho. 2020.

RAMESH, T. N., RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V. Ammonia Induced Precipitation of Cobalt Hydroxide: Observation of Turbostratic Disorder. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 751-756, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S12932558\(03\)000864](https://doi.org/10.1016/S12932558(03)000864). Acesso em: 26 Julho. 2020.

SILVA, C. P.; et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 73-77, Mar. 2008. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S141341522008000100010. Acesso em: 25 Agosto. 2020.

SILVA, M.L. N. da et al. Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00). vol.23, n.2, pp.248-256,2013. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414282013000200017&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 20 Julho.2020.

TAVARES, S. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties. *Applied Clay science*, v. 143, p. 107–114, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.018>. Acesso em: 21 Julho.2020.

TEIXEIRA, C. G. Aditivos em alimentos. **Boletim do Centro tropical de Pesquisas e tecnologia de alimentos**, p. 1-22, 1969. Disponível em:

<http://www.luzimarteixeira.com.br/wp-content/uploads/2010/04/tapoio-aditivos-alimentares-2.pdf>. Acesso em: 21 Julho.2020.

YOU, Y.; ZHAO, H.; VANCE, G. F. Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v.12, p.907–912, 2002.

Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B106811C>. Acesso em: 22 Julho.2020.

ZANOTELLI, N.C. Suplemento alimentício multifuncional obtido por meio da intercalação de vitaminas em hidroxissais lamelares e posterior adsolubilização de aroma. 2019. 70f. Trabalho de Conclusão do Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019. Disponível em:

<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15795/1/suplementoalimenticomultifuncionalobtido.pdf>. Acesso em: 23 Junho. 2020.