



# Aditivos alimentares por adsolubilização do Bordeaux em HDL com vitamina L e B3

## *Food additive by Bordeaux adsolubilization in HDL with L and B3 vitamin*

Gabriela Oro\*, Ana Cristina Trindade Cursino<sup>†</sup>, Nájila Mikaeli Pauli<sup>‡</sup>, Maria Angélica Araujo<sup>§</sup>

### RESUMO

Aditivos alimentares possuem, dentre muitas atribuições, a função de melhorar o valor nutricional e a aparência dos alimentos, porém nem sempre são estáveis a temperaturas altas ou a outros compostos utilizados no processo de industrialização, como é o caso do corante Vermelho Bordeaux e das vitaminas L e B3. Uma das soluções é a intercalação e adsolubilização desses compostos em hidróxidos duplos lamelares para a obtenção de aditivos alimentares mais estáveis. O HDL-3:1/Vitamina-L e HDL-3:1/Vitamina-B3 foram sintetizados pelo método de co-precipitação e analisados por DRX e FTIR, dos quais as análises atestaram a intercalação das duas vitaminas pelo cálculo da distância basal e presença de bandas características dos compostos nos espectros analisados. A adsolubilização do corante vermelho Bordeaux, por sua vez, não pode ser comprovada, pois a distância basal calculada não sofreu alteração. Não é possível confirmar a presença do corante por meio do espectro de FTIR do produto de adsolubilização proveniente do composto de intercalação HDL-3:1/Vitamina-L, uma vez que as bandas podem estar sobrepostas. Entretanto, para o composto de adsolubilização HDL-3:1/Vitamina-B3/Bordeaux, identifica-se a presença de bandas características do corante, o que pode ser atribuído a uma possível adsorção do mesmo nas lamelas.

**Palavras-chave:** Matrizes lamelares inorgânicas, ácido 2-aminobenzoico, ácido nicotínico, co-precipitação.

### ABSTRACT

Food additives can improve the nutritional value of foods, among many others attributions. However, they are not stable at high temperatures and they can react with other compounds used in the food processing, such as the Red Bordeaux dye and vitamins L and B3. To solve this problem, vitamins and dyes can be intercalated and adsolubilized into compounds like layered double hydroxides. It is a good option to obtain stable food additives. HDL-3:1/Vitamin-L and HDL-3:1/Vitamin-B3 were synthesized by the co-precipitation method and they were analyzed by XRD and FTIR. The intercalation was confirmed because the basal distance was increase and it was possible verified characteristic bands of the compounds (vitamins) in the FTIR spectra. Adsolubilization of the Bordeaux red dye, cannot be proved, because the basal distance was not been changed. The adsolubilization to the product (HDL-3:1/Vitamin-L/Bordeaux) was not confirmed by vibrational spectroscopic because characteristic bands of the dye may be overlapped those of the vitamin bands. However, in the product (HDL-3:1/Vitamin-B3/Bordeaux), it was possible verify characteristic bands of the dye, which must be attributed to a possible adsorption in the layered.

**Keywords:** Inorganic lamellar matrices, 2-aminobenzoic acid, nicotinic acid, co-precipitation.

## 1 INTRODUÇÃO

Aditivos alimentares são adicionados nos alimentos para conferir maior valor nutricional ou modificar propriedades físicas, químicas, biológicas ou sensoriais de alimentos industrializados que melhoram o produto desde sua fabricação até seu consumo (BRASIL, 1997). Os corantes são aditivos químicos que conferem, intensificam ou restauram a cor do alimento, podendo ser classificados em sintéticos ou naturais (BRASIL, 1997; TEIXEIRA, 1969).

O corante Vermelho Bordeaux, composto por dois outros corantes, Amaranço e Azul Brilhante, em proporções de 95% e 5% respectivamente, são sintetizados por meio do alcatrão de carvão e empregados na

\* Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; [gabrielaoro@alunos.utfpr.edu.br](mailto:gabrielaoro@alunos.utfpr.edu.br)

<sup>†</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; [anacursino@utfpr.edu.br](mailto:anacursino@utfpr.edu.br)

<sup>‡</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; [maria\\_angelicaaraujo@hotmail.com](mailto:maria_angelicaaraujo@hotmail.com)

<sup>§</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; [najila\\_mikaeli@hotmail.com](mailto:najila_mikaeli@hotmail.com)



indústria alimentícia para a produção de bebidas, sorvetes, misturas de bolo, sopas, cereais, molhos de salada, gomas de mascar, chocolates, cafés e geleias. Este corante, apesar de apresentar boa estabilidade ao calor, luz e acidez, perde desempenho quando adicionado em produtos com agentes redutores (CAMPOS, 2014; CÂMARA, 2017; SILVA et al., 2008).

Outros aditivos alimentares que apresentam sensibilidade, decompondo-se e degradando-se por diversos fatores nos variados processos do qual faz parte até seu consumo, são as vitaminas. As vitaminas são micronutrientes, já que são necessárias em pequena quantidade, fundamentais para o metabolismo humano e atuam principalmente no crescimento, manutenção, desenvolvimento e funcionamento do corpo (CORREIA; FARAONI; SANT'ANA, 2008).

O ácido 2-aminobenzóico ou ácido antranílico, conhecido popularmente como vitamina L1, é um micronutriente de grande importância na medicina, sendo aplicado em indústrias de corantes, farmacêuticas, de alimentos, cosméticos e perfumaria. Este composto é um intermediário na biossíntese de neurotransmissores serotonina e faz parte da geração de quinolínico no cérebro (BELÉN, 2019).

Outra vitamina importante para o corpo humano é a vitamina B3, encontrada na forma de nicotinamida nos animais e ácido nicotínico (ácido piridina-3-carboxílico) nas plantas, atuando principalmente na síntese de nucleotídeos NAD(H) e NADP(H), responsáveis pela respiração celular, além da síntese de ácidos graxos e esteroides e participando de diversas reações de oxirredução do metabolismo humano (COMBS; MCCLUNG, 2017; KONDJAYAN et al., 2018).

Uma forma de estabilizar esses aditivos alimentares que possuem sensibilidade a fatores físicos, químicos e biológicos é a utilização de matrizes lamelares inorgânicas (Cursino, 2021; SILVA et al., 2013). Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), um dos compostos do gênero de compostos lamelares, possuem fórmula química  $[M_2+1+xM_3+(OH)_2]_x[An-]_x/n.yH_2O$  e são constituídos de lamelas aniônicas de um metal divalente ( $M_2+$ ) e um trivalente ( $M_3+$ ) ligados a hidroxilas ao longo de duas dimensões (CREPALDI; VALIM, 1998).

Esta matriz lamelar inorgânica é utilizada para melhorar a estabilidade e conferir liberação controlada a compostos orgânicos como as vitaminas e corantes por meio da intercalação destes compostos ou pela adsolubilização (CURSINO, 2021; Nath; Dolui, 2018; Mallakpour; Hatami, 2018).

A intercalação consiste na inserção de um átomo, molécula ou íon nos espaços interlamelares, mantendo sua integridade estrutural, mas expandindo ou contraindo o espaço intralamelar (KRYSEWSKI, 2000). A adsolubilização, por sua vez, consiste na interação do composto de interesse no ambiente hidrofóbico gerado após intercalação de um composto orgânico entre as lamelas, atuando pela polaridade do ambiente e aumentando a afinidade por moléculas apolares e não iônicas (Cursino et al., 2013; Farías et al., 2010; Bruna et al., 2006).

Por esses motivos, este trabalho possui o objetivo de intercalar vitaminas em hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio, adsolubilizando o corante vermelho Bordeaux nos sólidos de intercalação, a fim de obter um material estável para utilização como aditivos alimentares.

## 2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

As sínteses dos hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio na proporção 3:1 intercalado com ácido 2-aminobenzóico (vitamina L), denominado HDL-3:1/Vitamina-L, e com ácido nicotínico (vitamina B3), denominado HDL-3:1/Vitamina-B3, foram realizadas a partir do método de co-precipitação segundo Marangoni et al. (2009).



Para a síntese do HDL-3:1/Vitamina-L, utilizou-se uma solução aquosa de 0,03 mol de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica – PA) e outra solução aquosa de 0,01 mol de  $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica – PA), as quais foram acrescentadas em outra solução aquosa contendo 0,04 mol de ácido 2-aminobenzóico (Reagen – PA), este em excesso de 4 vezes em relação a capacidade de troca iônica do composto. A solução teve controle de pH entre 8,0-8,5 utilizando uma solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (Dinâmica – PA) (MARANGONI et al., 2009).

A solução teve pH final ajustado em 8,4 e foi deixada sob agitação magnética durante 24 horas, posteriormente, centrifugada por 5 minutos a 5000 rpm. O precipitado foi lavado e centrifugado até retirada do excesso da vitamina e mantido em estufa a 40°C por mais 24 horas para secagem.

Para a síntese do HDL-3:1/Vitamina-B3, utilizaram-se, também, soluções aquosas de 0,03 mol de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica – PA) e 0,01 mol de  $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica – PA). As mesmas foram acrescentadas em uma solução aquosa de 0,04 mol de ácido nicotínico (Synth – PA), que também estava em excesso de 4 vezes em relação a capacidade de troca iônica. A solução teve controle de pH entre 8,0-8,5 utilizando uma solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (Dinâmica – PA) (MARANGONI et al., 2009).

A solução teve pH final ajustado em 8,1 e foi deixada sob agitação magnética durante 24 horas, centrifugada, lavada e seca pelos mesmos métodos anteriormente citados.

Para a adsolubilização do corante vermelho Bordeaux (Sigma Aldrich – PA) nos sólidos HDL-3:1/Vitamina-L (2,7 mmol) e HDL-3:1/Vitamina-B3 (1,9 mmol), foram utilizados 5,5 mmol e 3,7 mmol de corante solubilizado em água destilada, respectivamente. Estas soluções foram mantidas dentro de um cadinho de porcelana sem grandes variações de temperatura durante 15 dias e ao abrigo de luz. Após esse período, os sólidos foram lavados com água destilada para retirada do excesso de corante (CURSINO et al., 2013).

Tanto os sólidos de intercalação quanto os de adsolubilização foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Empyrean com fonte de radiação de  $CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , a 30 mA e 40 kV; e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pelo equipamento Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Frontier, com 34 acessórios de refletância total atenuada (ATR), de cristal de seleneto de zinco ( $ZnSe$ ), com acumulação de 8 varreduras, com resolução 4 cm<sup>-1</sup> na faixa de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

### 3 RESULTADOS

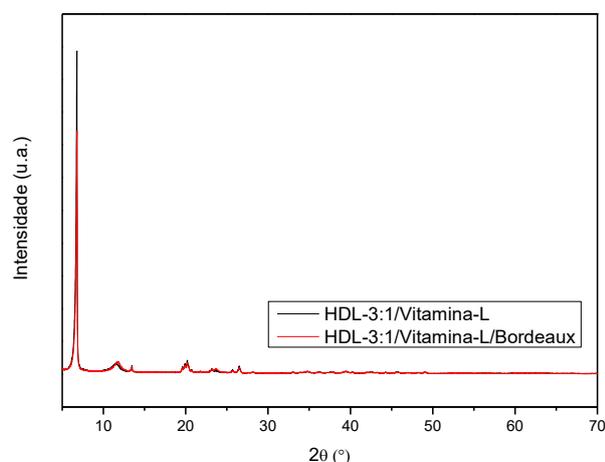
#### 3.1 Adsolubilização do corante vermelho Bordeaux em HDL 3:1 Zn/Al intercalado com Vitamina L

O HDL-3:1/Vitamina-L possui uma distância basal de 13,6 Å, calculada por seu difratograma (Figura 1) utilizando a Lei de Bragg. Este resultado condiz com a soma do tamanho de 6,84 Å da vitamina L, estimado pelo programa Hyperchem, mais a espessura da lamela do HDL, constituída pelo tamanho da estrutura lamelar de zínco e alumínio ligados a hidroxilas (4,8 Å). Verifica-se que o sólido de adsolubilização do corante Bordeaux no HDL-3:1/Vitamina-L não apresentou mudança significativa da distância basal calculada com a Lei de Bragg, não se podendo comprovar a adsolubilização do mesmo, já que o valor 13,6 Å para distância basal se manteve e não confere a adsolubilização do corante vermelho Bordeaux que possui 13,17 Å (tamanho estimado pelo programa Hyperchem).

O espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 4) corrobora os resultados de intercalação da vitamina L. Observa-se que o sólido de intercalação apresenta bandas características de amina primária em 3298 cm<sup>-1</sup> e 3128 cm<sup>-1</sup>, além da banda em 1328 cm<sup>-1</sup> da deformação axial de ligações C-N da amina aromática provenientes da molécula de vitamina L (NAKAMOTO, 1986; PAIVA, et al., 2016).

São identificadas, também, as bandas em 1534  $\text{cm}^{-1}$  e 1404  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do ânion carboxilato. A variação entre as frequências de vibração assimétricas e simétricas do carboxilato, como proposto por Nakamoto (1986), configuram a coordenação do ânion com o centro metálico. Neste caso,  $\Delta\nu$  para o HDL-3:1/Vitamina-L ( $\Delta\nu = 130$ ) e o 2-aminobenzoato de sódio ( $\Delta\nu = 132$ ) possuem valores aproximados indicando ligação em ponte entre o ânion e o centro metálico (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

**Figura 1: Difratoograma de raios x dos compostos de intercalação da vitamina L e adsolubilização do corante vermelho Bordeaux.**



**Fonte: própria autoria, 2021.**

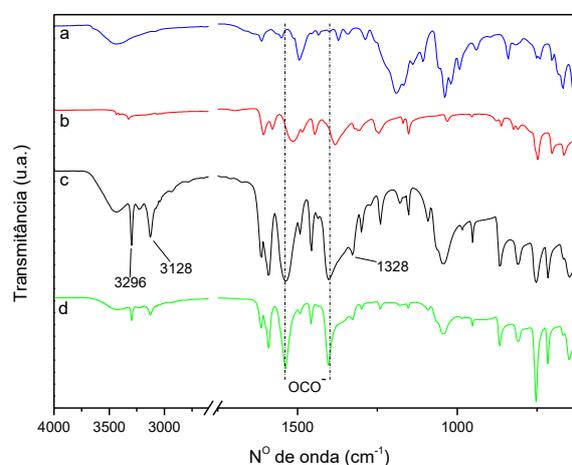
As bandas do espectro de FTIR provenientes do corante vermelho Bordeaux não confirmam a presença do mesmo no produto de adsolubilização HDL-3:1/Vitamina-L/Bordeaux, pois possuem bandas coincidentes com as da vitamina L, portanto, as mesmas podem estar sobrepostas o que interfere na análise dos dados.

### 3.2 Adsolubilização do corante vermelho Bordeaux em HDL 3:1 Zn/Al intercalado com Vitamina B3

Utilizando o difratograma do sólido de intercalação da vitamina B3 no HDL 3:1 de zinco e alumínio calculou-se, pela Lei de Bragg, a distância basal de 15,47 Å para o sólido, cuja medida condiz com a soma de 6,11 Å e 4,8 Å do tamanho da vitamina B3 (estimado pelo programa Hyperchem) e do hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio. Verifica-se que a distância basal calculada para o produto de adsolubilização, HDL-3:1/Vitamina-B3/Bordeaux, reduziu em 0,56 Å, diminuindo para 14,91 Å. Isso pode ser sinal da reorganização do composto intercalado no espaço interlamelar após o processo de adsolubilização, que confere a não adsolubilização do corante.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho corroboram os resultados do difratograma de intercalação da vitamina B3 no HDL 3:1 Zn/Al, já que, em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se bandas características da vitamina B3, referentes ao estiramento de C=C do anel benzênico, além de bandas de estiramento assimétrico em 1556  $\text{cm}^{-1}$  e de estiramento simétrico em 1380  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupamento COO<sup>-</sup>, comprovando a intercalação da vitamina no hidróxido duplo lamelar (PAIVA, et al., 2016; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

**Figura 2: Espectro vibracional na região do infravermelho dos compostos vermelho Bordeaux (a), 2-aminobenzoato de sódio (b), HDL-3:1/Vitamina-L (c) e HDL-3:1/Vitamina-L/Bordeaux (d).**

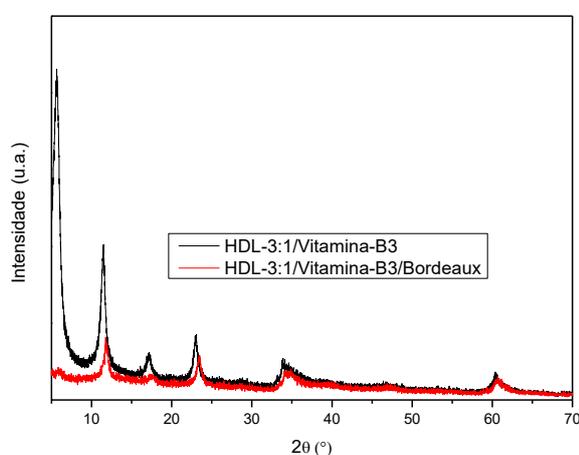


**Fonte: própria autoria, 2021.**

Observando a variação entre as frequências de vibrações simétricas e assimétricas do carboxilato, tem-se  $\Delta\nu = 172$  para o sal da vitamina B3 e  $\Delta\nu = 176$  para o HDL-3:1/Vitamina-B3 identificando, portanto, a ligação em ponte entre metal-ânion (NAKAMOTO, 1986).

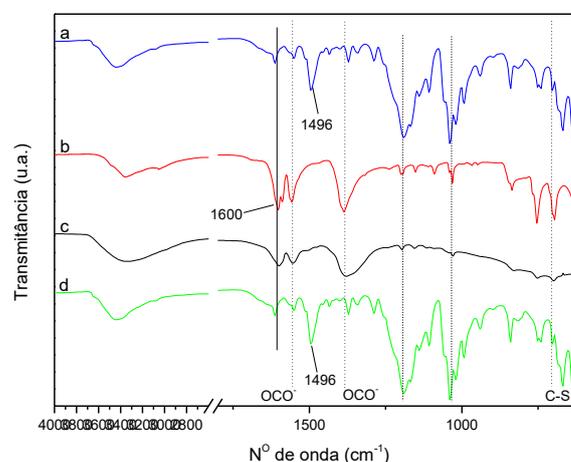
Entre 1192  $\text{cm}^{-1}$  e 1040  $\text{cm}^{-1}$  observa-se, no espectro do HDL-3:1/Vitamina-B3/Bordeaux, a deformação axial do sal de ácidos sulfônicos, assim como de 600  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$  uma deformação axial C-S. Em 1496  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se os azobenzenos assimétricos com grupos doadores de elétrons na posição *para* (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

**Figura 3: Difratograma de raios x dos compostos de intercalação da vitamina B3 e adsolubilização do corante vermelho Bordeaux.**



Fonte: própria autoria, 2021.

**Figura 4: Espectro vibracional na região do infravermelho dos compostos vermelho Bordeaux (a), sal da vitamina B3 (b), HDL-3:1/Vitamina-B3 (c) e HDL-3:1/Vitamina-B3/Bordeaux (d).**



Fonte: própria autoria, 2021.

Essas bandas características do corante vermelho Bordeaux são encontradas no produto de adsolubilização, o que sugere a adsorção do corante na lamela do hidróxido duplo lamelar.

#### 4 CONCLUSÃO

Os compostos de intercalação da vitamina L e da vitamina B3 foram obtidos e apresentam distâncias basais de 13,6 Å e 15,47 Å, respectivamente, assim como bandas características das vitaminas. A coordenação do carboxilato com o metal da lamela foi dada como em ponte para os dois sólidos de intercalação, HDL-3:1/Vitamina-L e HDL-3:1/Vitamina-B3.

A adsolubilização do corante vermelho Bordeaux no HDL 3:1 de zinco e alumínio intercalado com vitamina L e com vitamina B3 não ocorreu, fato comprovado pelo não aumento de distância basal dos compostos de adsolubilização em comparação aos de intercalação. As bandas na região do infravermelho não foram analisadas no produto de adsolubilização com vitamina L devido a sobreposição com as bandas da vitamina. No composto de adsolubilização do vermelho Bordeaux, no sólido lamelar intercalado com vitamina B3, foram observadas bandas características do corante, indicando possível adsorção do mesmo nas lamelas.

A adsolubilização do corante vermelho Bordeaux em hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio, na proporção de 3:1, portanto, não ocorreu e deverão ser seguidas de novas sínteses e análises para realizar a tentativa de adsolubilização e, dessa forma, obter um aditivo alimentar multifuncional.



## AGRADECIMENTOS

Fundação Araucária pela concessão da bolsa de estudos e suporte financeiro; UNILA pela disponibilização do laboratório e equipamento de difração de raios x; UTFPR – Campus Medianeira pelo espaço e oportunidade; a CNPQ; a CAPES e a Profa. Dra. Ana Cristina Trindade Cursino pela orientação.

## REFERÊNCIAS

- BELÉN, V. M., *et al.* **An exhaustive study.** Food Hydrocolloids, 2019.
- BRASIL. **Portaria nº 540 – SVS/MS, de 27 out. 1997.** Aprova o regulamento técnico: aditivos alimentares – definições, classificação e emprego. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 out. 1997.
- BRUNA, F.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. **Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite.** Applied Clay Science, 2006.
- 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.
- 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.
- COMBS, G. F.; MCCLUNG, J. P. **General Properties of Vitamins.** The Vitamins: Elsevier Inc., 2017.
- 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, 2008.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações.** Química nova, 1998.
- CURSINO, A. C. T.; DA SILVA LISBOA, F.; DOS SANTOS PYRRHO, A.; DE SOUSA, V. P.; WYPYCH, F. **Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens.** Journal of Colloid and Interface Science, 2013.
- CURSINO, A.C.T., ZANOTELLI, N.C., GIONA, R.M. *et al.* **Multifunctional food supplements based on layered zinc hydroxide salts intercalated with vitamin anions and adsolubilized with vanillin.** J Food Sci Technol, 2021.
- FARÍAS, T.; DE MÉNORVAL, L. C.; ZAJAC, J.; RIVERA, A. **Adsolubilization of drugs 17**
- KONDJOYAN, A.; *et al.* **Predicting The Loss Of Vitamins B3 (Niacin) And B6 (Pyridoxamine) In Beef During Cooking.** Journal of Food Engineering, 2018.
- MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M. **Green and eco-friendly route for the synthesis of Ag@Vitamin B9-LDH hybrid and its chitosan nanocomposites: Characterization and antibacterial activity.** Polymer, 2018.
- MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. **New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA).** Journal of Colloid and Interface Science, 2009.
- NAKAMOTO, K; **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds.** New York: J. Wiley, 1986.
- NATH, J.; DOLUI, S. K. **Synthesis of carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/LDH hydrogel for in vitro controlled release of vitamin B12.** Applied Clay Science, 2018.
- onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010.
- Pavia, Donald, L. *et al.* **Introdução à espectroscopia.** 2nd edição. Cengage Learning Brasil, 2016.
- SILVA, M.L. N. *et al.* **Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00).** 2013.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J.; **Spectrometric identification of organic compounds.** 7 ed. J. Wiley & Sons, 2005.
- TEIXEIRA, C. G. **Aditivos em alimentos.** Boletim do Centro tropical de Pesquisase tecnologiade alimentos, 1969.