



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Estabilização térmica da niacina intercalada em HDL adsolubilizado com vanilina

Thermal stabilization of niacin intercalated in HDL adsolubilized with vanillin

Nájila Mikaeli Pauli*, Ana Cristina Trindade Cursino[†], Cristiane Canan[‡]

RESUMO

A fim de desenvolver aditivos alimentícios visando obtenção de vitaminas com melhor estabilidade térmica e a melhora da liberação de aromas voláteis, o presente trabalho utiliza como matriz um hidróxido duplo lamelar intercalado com vitamina B3 e, posterior, adsolubilização do aroma vanilina. Os sólidos resultantes foram caracterizados por FTIR, DRX e TGA/DSC. Comprova-se que a vitamina B3 está intercalada, visto que o produto apresenta distância basal de 15,4 Å, corroborando a intercalação de uma bicamada da vitamina entre as lamelas. Observa-se pelos espectros de FTIR, bandas características da vitamina B3, como estiramento assimétrico e simétrico na região de 1550-1385 cm⁻¹, referente ao grupamento COO⁻. Por meio dos ensaios térmicos, observou-se uma melhora da estabilidade térmica de 163 °C em relação à vitamina não intercalada. O produto de adsolubilização possui bandas características da vanilina e com as análises do DRX observa-se que além da fase HDL/B3, ocorreu a intercalação da vanilina. Por meio do TGA/DSC, nota-se um padrão semelhante ao produto intercalado, uma vez que não há a adsolubilização da mesma. 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 B3, hidróxidos duplos lamelares, estabilidade térmica, intercalação, adsolubilização.

ABSTRACT

In order to develop food additives to obtain vitamins with higher thermal stability and improved release of volatile aromas, the present work used as matrix a layered double hydroxide intercalated with vitamin B3 and adsolubilized of vanillin aroma. The vitamin B3 was intercalated (HDL/B3) and it was confirmed by FTIR, DRX and TGA/DSC. The calculated basal distance to the product was 15.4 Å, corroborating the intercalation of a bilayer of the vitamin between the layered. Characteristic bands of vitamin B3, such as the asymmetric and symmetrical stretch in the region of 1550-1385 cm⁻¹, referring to the COO⁻ group, it was observed by the FTIR. Thermal analyses showed an improvement in thermal stability of 163 °C when compared with pure vitamin. The adsolubilization product has bands characteristic of vanillin and the XRD analysis showed that was obtained two phases, one was HDL/B3 phase and other phase when vanillin was intercalated. The TGA/DSC showed a pattern similar to the intercalated product, because adsolubilization did not occur. Therefore, the organic-inorganic hybrid had nutraceutical properties and improves thermal stability, being suitable for applications in the food industry.

Keywords: niacin, layered double hydroxides, thermal stability, intercalation, adsolubilization.

* Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; najilapauli@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; anacursino@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; canan@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

Os aromatizantes são substâncias empregadas para atribuir sabor em alimentos e/ou bebidas. Alimentos processados industrialmente possuem uma longa vida útil, entretanto, são sujeitos a uma série de fatores que alteram sua composição nutricional natural e a perda de aroma, seja por evaporação, que é muito rápida no caso dos aromas por serem voláteis, ou por pH, luz, presença de oxigênio etc., no caso das vitaminas (CORREIA; FARAONI; PINHEIRO-SANT'ANA, 2008; AZEREDO, 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).

Tendo em vista que os aromas são voláteis, bem como vitaminas podem ser facilmente degradadas, como opção de proteção, podem ser usadas matrizes inorgânicas, por sua relevância e baixo custo.

Estes materiais inorgânicos, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL), vêm 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, M^{3+} corresponde a um cátion metálico trivalente e A^{n-} corresponde ao ânion intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998).

A intercalação compreende a introdução de moléculas ou íons, nos espaços interlamelares, expandindo ou contraindo o espaço interlamelar, porém mantendo sua integridade estrutural (KRYSZEWSKI, 2000). O método de adsolubilização apresenta destaque junto aos compostos lamelares, consiste em adsolubilizar uma molécula neutra, devido ao caráter hidrofóbico estabelecido no espaço interlamelar posterior à intercalação da classe aniônica, visto que anteriormente não seria intercalada devido à falta de carga (FARIAS et al., 2010; BRUNA et al., 2006).

Tendo em vista isto, este trabalho visa à intercalação da vitamina B3 em um hidróxido duplo lamelar com a intenção de desenvolver aditivos alimentícios com maior estabilidade térmica e, posterior, adsolubilização do aroma vanilina, visando obter um composto multifuncional.

2 MÉTODO

O presente trabalho utilizou como matriz o hidróxido duplo lamelar (HDL) de zinco e alumínio na proporção 3:1, metal di e trivalente, respectivamente, intercalado com vitamina B3, cuja fórmula geral é $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(vitamina\ B3)_{0,25} \cdot 2H_2O$, denominado HDL/B3. A síntese foi realizada pelo método de coprecipitação a temperatura ambiente. Fez-se uma solução de nitrato de zinco e de nitrato de alumínio. Posteriormente, esta solução foi adicionada a uma solução do sal da vitamina (com um excesso de 3 vezes em relação a capacidade de troca iônica do HDL), sob vigorosa agitação. O pH foi corrigido com a adição de uma solução hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L, até atingir pH próximo a 8, permanecendo assim em agitação por 24 horas. Após isso, o sólido foi lavado 3 vezes e centrifugado a 5000 rpm durante 5 minutos com temperatura a 25 °C. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 40 °C e macerados para armazenamento em local adequado.

Para a síntese de adsolubilização foi utilizado o produto de intercalação com a vitamina B3 (HDL/B3). Foi adicionado a esse, o aroma vanilina (em um excesso de 6 vezes em relação a capacidade de troca iônica) solubilizado em éter etílico, o qual permaneceu durante 15 dias armazenado em um recipiente de Teflon dentro do reator de aço a temperatura ambiente, longe do abrigo de luz. Posteriormente, o composto foi lavado 3

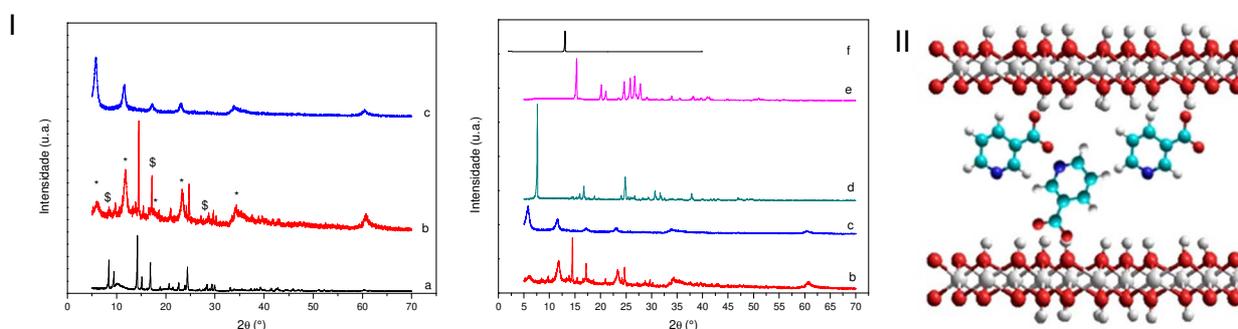
vezes e centrifugado a 5000 rpm durante 5 minutos com temperatura a 25 °C. O sólido obtido secou em um dessecador e foi armazenado em local adequado.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, realizado na Universidade Federal Latino-Americana (UNILA), na qual utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empryan com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram caracterizados também por 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} . A análise termogravimétrica (TGA/DSC) foi 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.

3 RESULTADOS

Para o HDL intercalado com a vitamina B3, denominado HDL/B3 (Figura 1 I-c) e representado na Figura 1 II, calculou-se a distância basal resultando em 15,4 Å que corresponde à intercalação de uma bicamada da vitamina entre as lamelas, uma vez que o tamanho da vitamina B3 é de aproximadamente 4,4 Å (ZANOTELLI, 2019).

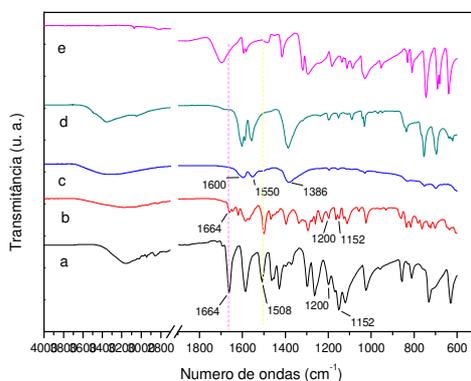
Figura 1 – Difratogramas de raios X dos sólidos (I): HDL/VN (a), HDL/B3-VN (b), HDL/B3 (c), vitamina B3 (d), ácido nicotínico (e) e vanilina (f); Ilustração da vitamina B3 intercalada entre as lamelas (II).



Fonte: Autoria própria (2021).

Para o produto de adsolubilização (Figura 1 I-b), observa-se que a fase HDL/B3, marcada com asterisco (*) (Figura 1 I-b, c) é mantida, ou seja, continua intercalada visto que o espaçamento basal calculado foi de 15,05 Å. Esta pequena diminuição pode ser devido ao rearranjo das moléculas de vitaminas intercaladas. Observa-se também a presença de outra fase, atribuída à intercalação do aroma vanilina, cujo espaçamento basal calculado é de 10,28 Å (\$) (Figura 1 I-b). A fim de comprovar a intercalação da vanilina, foi realizada uma síntese de co-precipitação com o aroma em um excesso de 3x. O difratograma do produto encontra-se na Figura 1 I-a. Embora se esperasse que o aroma ficasse adsolubilizado no ambiente hidrofóbico gerado pela vitamina, por ser um ácido fraco, a vanilina acaba substituindo as moléculas de vitamina, justificando assim a presença de ambas as fases no produto.

Figura 2 – Espectros no infravermelho dos sólidos: vanilina (a), HDL/B3-VN (b), HDL/B3 (c), vitamina B3 (d) e ácido nicotínico (e).



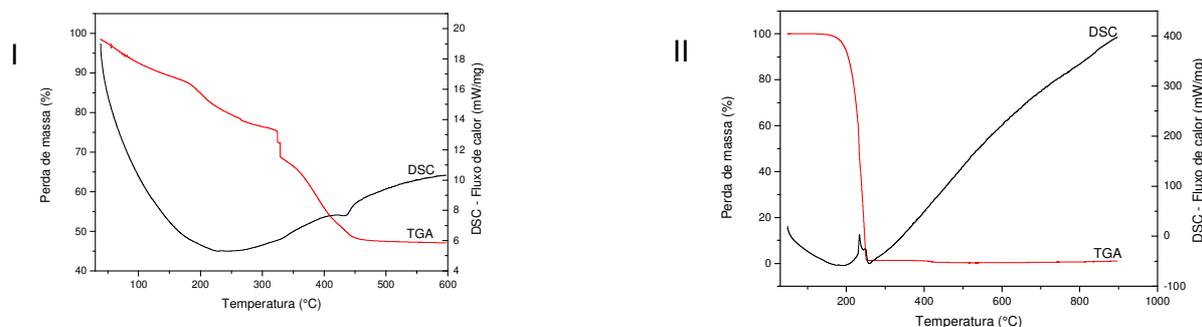
Fonte: Autoria própria (2021).

Com as análises da espectroscopia vibracional na região do infravermelho do ácido nicotínico (Figura 2-e), observa-se uma banda característica de C=O em 1700 cm^{-1} . Para a vitamina B3 (Figura 2-d) são observadas bandas características de C=C de anel aromático em 1600 cm^{-1} e também estiramento assimétrico e simétrico na região de $1550\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupamento COO^- , as quais estão presentes no produto de intercalação HDL/B3 (Figura 2-c) (SILVERTEIN et al. 2006; PAVIA et al. 2009; CHESALOV et al. 2013).

Para a vanilina (Figura 2-a), observam-se bandas de absorção em 1664 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=O do grupo aldeído e estiramento C=C aromático presente no anel benzênico da vanilina (HUSSAIN et al., 2018; SUNDARAGANESAN, 2007). Podem ser encontradas também, bandas referentes aos estiramentos C-O do grupo éter e C-O do grupo fenol em 1200 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} , respectivamente (Figura 2-a, b) (NAKAMOTO, 1986). As quais estão presentes no produto de adsorção da vanilina, denominado HDL/B3-VN (Figura 2-b).

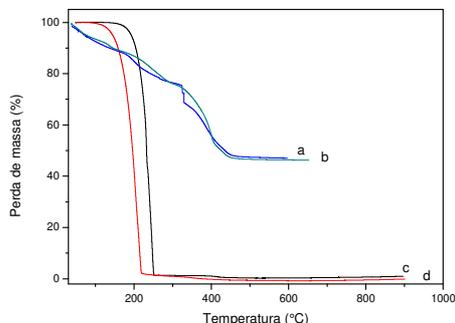
Por meio da análise termogravimétrica, pode-se observar que a decomposição térmica da vitamina B3 pura inicia em 155 °C (Figura 4-c) e está relacionada a dois eventos exotérmicos em $233,35\text{ °C}$ e $248,73\text{ °C}$ (Figura 3-II). Após a intercalação, no composto HDL/B3, a decomposição inicia-se em aproximadamente 318 °C (Figura 3-I). No composto de intercalação observa-se perdas de massa entre 150 °C e 250 °C que remetem a um evento endotérmico proveniente da perda de água adsorvida ou de água de intercalação. A perda de massa relacionada ao evento endotérmico em 437 °C é proveniente da desidroxilação da lamela, uma vez que não há a presença de nitrato intercalado (Figura 3-I). Com isso pode-se comprovar uma melhora da estabilidade térmica de 163 °C (CURSINO et al., 2010; CURSINO et al., 2015).

Figura 3 – curvas de análise térmica (TGA/DSC) do HDL/B3 (I), vitamina B3 (II).



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 4 – Comparativo das curvas de análise térmica (TGA) do HDL/B3 (a), HDL/3-VN (b), vitamina B3 pura (c) e vanilina (d).



Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar-se as curvas de TGA dos compostos HDL/B3 (Figura 4-a) e HDL/B3-VN (Figura 4-b) nota-se que como a vanilina não adsolubilizou, não há uma mudança significativa em relação ao percentual de perda de massa.

4 CONCLUSÃO

Por meio da análise do difratograma de raios x, comprova-se a intercalação da vitamina B3. Com a análise de TGA/DSC, observou-se que a vitamina B3 pura inicia sua decomposição térmica em 155 °C e, após a intercalação, a decomposição inicia-se em aproximadamente 318 °C. Com isso verifica-se uma melhora da estabilidade térmica em 163 °C para a vitamina B3.

A adsolubilização da vanilina não foi verificada, sendo esta por sua vez intercalada, uma vez que o sólido obtido apresentou uma mistura de fases, sendo uma delas referente à intercalação da vitamina B3 e outra referente à intercalação da vanilina.

O híbrido organo-inorgânico obtido referente à intercalação da vitamina B3 possui propriedades nutracêuticas e significativa melhora na estabilidade térmica, sendo adequado para possíveis aplicações na indústria de alimentos. Uma nova rota será proposta para adsolubilizar a vanilina a fim de obter-se um produto multifuncional.

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, CNPq e Fundação Araucária pela bolsa, auxílio financeiro e apoio.

REFERÊNCIAS

AZEREDO, H. M. C. de. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2008.

BRUNA, F., et al. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrocalcite. **Applied Clay Science**, v. 33(2), p. 116–124, 2006.



- CHESALOV, Y. A., CHERNOBAY, G. B., ANDRUSHKEVICH, T. V. FTIR study of the surface complexes of β -picoline, 3-pyridine-carbaldehyde and nicotinic acid on sulfated TiO₂ (anatase). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 373, p. 96–107, 2013.
- CORREIA, Laura Fernandes Melo; FARAONI, Aurélia Santos; PINHEIRO-SANT'ANA, Helena Maria. Efeitos do processamento industrial de alimentos sobre a estabilidade de vitaminas. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 19, n. 1, p. 83-95, 2008.
- CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 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.
- 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.
- FARÍAS, T., *et al.* Adsorption of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.76 (2), p. 421–426, 2010.
- HUSSAIN, S., KHAN, I. U., ELSEGOOD, M. R. J., JABEEN, N., TAHIR, M. N., AHMAD, S., MUTAHIR, S. Synthesis and Structural Characterization of Dinuclear Cerium(III) and Erbium(III) Complexes of Nicotinic Acid or 2-Aminobenzoic Acid. **Polyhedron**, 2018.
- KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates—novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, n. 1-3, p. 47-54, 2000.
- LIRA, Carlos Rogério Genari et al. Nutracêuticos: aspectos sobre segurança, controle de qualidade e legislação. **Rev. Bras. Farm**, v. 90, n. 1, p. 45-49, 2009.
- NAKAMOTO, K; **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds**. New York: J. Wiley, 1986.
- PAVIA, Donald L. et al. Introduction to Spectroscopy, ed. **Belmont, Cengage Learning, California**, 2009.
- SILVERTEIN, M. R.; BASSLER, C. G.; MORRIL, C. T. Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos 7 edição. **Editora LTC, Rio de Janeiro**, 2006.
- SUNDARAGANESAN, N.; DOMINIC JOSHUA, B. Vibrational spectra and fundamental structural assignments from HF and DFT calculations of methyl benzoate. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68(3), p. 771–777, 2007.
- ZANOTELLI, Natália Cristina. **Suplemento alimentício multifuncional obtido por meio da intercalação de vitaminas em hidroxissais lamelares e posterior adsolubilização de aroma**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.