

## **Inclusão Molecular de Álcool Feniletílico em Beta-Ciclodextrina**

**Natália de Camargo Lima Beluci<sup>1</sup> Flávio Faria de Moraes<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química  
Av. Colombo 5790, BL D-90, CEP 87020-900, Maringá, PR. E-mail: [natalia.beluci@gmail.com](mailto:natalia.beluci@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química  
Av. Colombo 5790, BL D-90, CEP 87020-900, Maringá, PR. E-mail: [flavio@deq.uem.br](mailto:flavio@deq.uem.br)

### **RESUMO**

*O álcool feniletílico (AF) é um líquido incolor com fragância de rosa, sensível à luz e que se decompõe quando exposto diretamente ao ar. Presente naturalmente em óleos essenciais de flores, frutos e em alguns alimentos como chás, café, cacau, cerveja, queijo, entre outros. É utilizado como matéria-prima para cosméticos e sabores artificiais em alimentos. As ciclodextrinas (CDs), maltooligossacarídeos cíclicos com cavidade hidrofóbica, podem formar complexos de inclusão com uma variedade de compostos. Essa complexação é realizada com finalidades que vão desde proteger, estabilizar, aumentar e até reduzir ou eliminar características químicas e físicas em um determinado produto. O objetivo deste trabalho foi estudar a formação do complexo do AF em  $\beta$ -CD, determinando-se a constante de equilíbrio e as propriedades do suposto complexo formado. Tal complexo foi preparado através das técnicas de amassamento, coprecipitação e mistura física e foi caracterizado pela técnica de RMN-<sup>1</sup>H (Ressonância Magnética Nuclear de Prótons).*

**Palavras-chave:** álcool feniletílico, ciclodextrina, complexação.

### **INTRODUÇÃO**

Ciclodextrinas (CDs) são maltooligossacarídeos cíclicos, mais comumente encontradas com seis, sete ou oito unidades de glicose unidas por ligações do tipo  $\alpha$ -1,4, denominadas respectivamente de  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD e  $\gamma$ -CD. São obtidas pela ação da enzima ciclomaltodextrina glucanotransferase (CGTase) sobre o amido<sup>1</sup>. A estrutura da CD é a de um cone truncado com grupamentos de hidroxilas de glicose direcionados para o exterior do cone, determinando um caráter hidrofílico à camada sua externa. Enquanto na parte interna, ligações do tipo carbono-carbono dão um caráter apolar e, portanto, hidrofóbico à molécula<sup>2</sup>.

As CDs são capazes de formar complexos de inclusão, alterando as propriedades físicas e químicas das substâncias complexadas. Moléculas hidrofóbicas, ou parcialmente hidrofílicas, têm uma maior afinidade pela cavidade das CDs em soluções aquosas<sup>3</sup>.

O álcool feniletílico (AF) é um composto com odor de rosas, encontrado naturalmente em óleos essenciais de alguns tipos de flores e plantas, seu preço comercial é muito elevado. Este álcool é de extremo interesse industrial. Na indústria de alimentos é utilizado para modificar as composições de aroma da matéria-prima de sorvetes, pudins, gomas de mascar e produtos com sabores de frutas<sup>4</sup>.

Estudou-se a formação do complexo entre o AF e a  $\beta$ -CD, de modo a se determinar a constante de equilíbrio. Os complexos foram preparados por amassamento, coprecipitação e mistura física



(técnica auxiliar). Para caracterização dos produtos obtidos optou-se pela técnica de RMN-<sup>1</sup>H, tal técnica permitiu identificar se a inclusão molecular ocorreu ou não.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

O desenvolvimento desse trabalho foi realizado em três etapas:

**PRIMEIRA ETAPA:** Determinou-se a constante de equilíbrio de formação de complexo de inclusão entre o AF e a  $\beta$ -CD, pelo método colorimétrico de competição entre o AF e um corante.

Para se atingir o objetivo da pesquisa foi escolhido um corante de fácil detecção espectrofotométrica na faixa do visível, o alaranjado de metila, que devido ao tamanho de sua molécula se mostrou mais adequado para complexação com a  $\beta$ -CD<sup>7</sup>. Isto permitiu que se verificasse uma maior separação entre as curvas de absorvância lidas em espectrofotômetro UV (marca SHIMADZU, modelo UV-1601PC), na presença e na ausência do AF.

Em seguida, determinou-se com base na Teoria da Complexação, o valor da constante de complexação (K) pelo método espectrofotométrico de competição entre o AM, o AF e a  $\beta$ -CD.

Para o cálculo das constantes de equilíbrio, foi utilizada uma equação apresentada por Moriwaki<sup>5</sup> (2001) baseada na Teoria da Complexação. Esta mesma equação foi usada por Souza & Moraes<sup>6</sup> (2005), que desenvolveram um modo mais eficaz para a obtenção da constante de equilíbrio. Os dados foram modelados com as mesmas equações que foram aprimoradas por Barão<sup>7</sup> (2008) e Perin<sup>8</sup> (2009).

Após a determinação das constantes foi realizada a preparação dos complexos, obtidos ao final do procedimento, na forma sólida. Posteriormente, os produtos foram caracterizados.

**SEGUNDA ETAPA:** Foram aplicadas as técnicas de preparação de complexos por amassamento e coprecipitação e mistura física.

Foram preparados complexos de inclusão colocando-se em contato a molécula hóspede (AF) e a molécula hospedeira ( $\beta$ -CD), nas proporções molares de 1:1 e 2:1 (hóspede:hospedeiro) para os complexos preparados via mistura física e amassamento.

**Mistura Física:** Misturou-se  $\beta$ -CD com o AF em um becker. Macerou-se a pasta manualmente com bastão de vidro, até a homogeneização (15 minutos). Manteve-se a pasta em repouso por 24 horas em temperatura ambiente (25 °C), e em seguida secou-se em estufa a temperatura de 105 °C por 12 horas (overnight). Esta mistura serviu de referência para comparação nos estudos de caracterização dos complexos de inclusão.

**Amassamento:** Misturou-se  $\beta$ -CD, com 1 mL de água destilada a 25 °C em um becker. Macerou-se a pasta manualmente com bastão de vidro, até a homogeneização (15 minutos). Em seguida, adicionou-se o AF e macerou-se por mais de 15 minutos. Foi utilizado o mesmo processo de secagem usado para mistura física.

**Coprecipitação:** Preparou-se 25 ml de soluções de CDs em água destilada com concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> e 20 mmol L<sup>-1</sup> em erlenmeyers. As soluções foram colocadas em um banho aquecido à temperatura de 50 °C e sob agitação adicionou-se 25 ml da solução de AF (10 mmol L<sup>-1</sup>). Agitou-se a solução final por seis horas, a 50°C. Após o período de agitação, a solução foi



**III SIMBBTEC**  
Londrina 2013

## Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia Trabalho Completo apresentado na seção: POSTER

deixada em repouso por uma hora, a 50°C. Em seguida, refrigerou-se a 4°C, por 24 horas. A solução foi então filtrada, com papel de filtro de velocidade rápida e o precipitado foi seco à temperatura ambiente (25°C).

**TERCEIRA ETAPA:** Caracterizaram-se os produtos da complexação por RMN-<sup>1</sup>H.

**RMN-<sup>1</sup>H:** Os supostos complexos foram analisados em um espectrofotômetro de RMN-<sup>1</sup>H, marca Varian, modelo Mercury-300BB, operando a 300 MHz. As amostras foram dissolvidas em água deuterada. As condições para as medidas de transformada de Fourier foram: D1 ("delay") de 0,02 s, tempo de aquisição, 3,333 s; ângulo do pulso, 45°; janela de 8 ppm, número de espectro, 64.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Constantes

Para a complexação entre o AM e a β-CD, a constante de equilíbrio resultou em  $K_{\beta\text{-CD:AM}} = 741,8 \text{ M}^{-1}$ . Houve diminuição da absorvidade molar do corante complexado, em relação ao corante puro, nas condições utilizadas. Posteriormente, determinou-se a constante de equilíbrio de formação do complexo entre a β-CD e o AF, pelo método espectrofotométrico de competição de formação dos complexos de CD:AF e CD:Corante, numa solução que contém simultaneamente uma β-CD, o AF e o AM. Encontrou-se o valor de  $K_{\beta\text{-CD:AF}} = 43,47 \text{ M}^{-1}$ .

#### RMN-<sup>1</sup>H

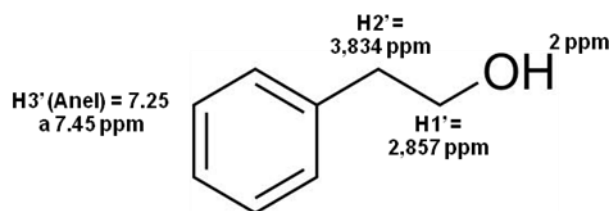
Os complexos obtidos por amassamento, coprecipitação e mistura física foram caracterizados por RMN-<sup>1</sup>H. Sendo possíveis os seguintes resultados.

Foi possível se prever como o AF está associado dentro da cavidade da β-CD, através da análise de quais hidrogênios (da CD e do AF) sofreram maior deslocamento químico. De acordo com o verificado, observou-se que em relação a β-CD, o H5 foi o hidrogênio que sofreu maior deslocamento, já em relação ao AF esse deslocamento ocorreu no H2'. Assim, provou-se experimentalmente o que Li *et al.*<sup>9</sup>, (2009) haviam sugerido via modelagem molecular.

O grupo etoxi do AF fica posicionado dentro do interior da molécula de β-CD, indicando que ele vibra entre a base estreita e base larga da CD, sendo mantidos estáveis pelo forte efeito hidrofóbico e as pontes de hidrogênios formadas.

A Figura 1 representa a molécula do AF com seus respectivos deslocamentos químicos. Enquanto que a Figura 2 representa como o AF está posicionado dentro da cavidade da β-CD.

**Figura 1.** Representação gráfica dos deslocamentos químicos do AF.



**Figura 2.** Provável estrutura da β-CD complexada com AF (adaptado de LI *et al.*, 2009)<sup>9</sup>.





## CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho foram:

- A constante de equilíbrio entre a  $\beta$ -CD e o AM foi de  $K_{\beta\text{-CD:AM}} = 741,8 \text{ M}^{-1}$ , havendo uma redução de cerca de 65 % na absorvidade molar do corante AM complexado comparado a sua forma livre.
- O cálculo da constante de formação através do Método Colorimétrico de Competição entre um corante e a ciclodextrina determinou que a constante de complexação entre o AF e a  $\beta$ -CD, era de  $K_{\beta\text{-CD:AF}} = 43,47 \text{ M}^{-1}$ .
- Através da análise de RMN- $^1\text{H}$ , concluiu-se que houve a complexação da  $\beta$ -CD com o AF em todos os métodos pelos quais os complexos foram preparados (mistura física, amassamento e coprecipitação). Com relação à estequiometria de preparação do suposto complexo formado pode se afirmar que para o método de mistura física e amassamento ocorreu maior complexação na estequiometria (1:1) do que (2:1). E para o método coprecipitação, tanto a estequiometria (1:1) quanto (2:1) apresentaram proporções semelhantes.
- O AF está associado dentro da cavidade da  $\beta$ -CD com o grupo etoxi vibrando entre a base estreita e base larga da  $\beta$ -CD. O complexo se mantém estável devido ao forte efeito hidrofóbico e as pontes de hidrogênios formadas.
- Este estudo abre portas para uma maior exploração desta matéria prima na indústria de alimentos e bebidas, obtendo produtos de características sensoriais mais aceitáveis.

## REFERÊNCIAS

- (1) SZENTE, L; SZEJTLI, J. Cyclodextrins as Food Ingredients. *Trends In Food Science & Technology*. p.137-142, 2004.
- (2) SZEJTLI, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 98, p.1743-1753, 1998.
- (3) BEKERS, O.; UIJTENDAAL, E. V., BEIJNEN, J. H., BULT, A. e UNDERBERG, W. J. M. Cyclodextrins in the pharmaceutical field. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol.17. p. 1503-1549, 1991.
- (4) FABRE C. E.; BLANC P. J.; GOMA G. (1998) 2-Phenylethyl alcohol: an aroma profile. *Perfum Flavor*, v. 23, p. 43-45, 1998.
- (5) MORIWAKI, C. FREGADOLLI, P.H. *Estudo da dessorção da  $\alpha$ -ciclodextrina em coluna cromatográfica contendo glicirrizina como ligante*. Relatório do PIBIC.UEM Maringá, Paraná, 2001.
- (6) SOUZA, E. C. M.; MORAES, F.F. *Separação de ciclodextrinas*. Relatório Parcial do PIBIC-UEM, Maringá Paraná, 2005.
- (7) BARÃO, C. E. *Inclusão molecular da oleuropeína e do Butil Hidroxianisol (BHA) em alfa e betaciclodextrinas*. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2008.
- (8) PERIN, P. *Comparação de métodos de determinação da constante de formação de complexos de inclusão*. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.
- (9) LI, D.; CHEN, C.; LIU, B.; LIU, Y. Molecular simulation of  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex with 2-phenylethyl alcohol. *Taylor & Francis*, v.35, n. 1-3, p.199-204, 2009.