f

https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2018

Intercalação do corante natural urucum em hidroxissais lamelares para obtenção de aditivos alimentícios

Intercalation of natural annatto dye in lamellar hydroxides to obtain food additives

Natália Cristina Zanotelli
natalia.zanotelli@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: 04 set 2018

Aprovado: 04 out 2018.

RESUMO

O grande interesse da indústria alimentícia em melhorar a qualidade de seus produtos torna o estudo dos corantes um tema emergente, uma vez que cada dia mais preconiza-se a utilização de compostos naturais. Entretanto, os processos empregados na própria produção são um empecilho a sua utilização, uma vez que podem degradá-los, dessa forma, buscou-se intercalar corantes naturais em hidroxissais lamelares para aumentar sua estabilidade e, consequentemente, tornar seu uso mais difundido. A co-precipitação foi o método utilizado para a produção do sólido e o mesmo foi lavado até a água residual apresentar-se incolor. A caracterização do produto por difratometria de raios X e espectroscopia na região do infravermelho mostraram que o corante não foi intercalado entre as lamelas, mas sim adsorvido em sua superfície. Dessa forma adequações no método e alternativas no processo devem ser melhor estudadas para efetivar a intercalação.

PALAVRAS-CHAVE: Corante Natural. Intercalação. Métodos Alternativos.

ABSTRACT

The great interest of the food industry in improving the quality of its products makes the study of dyes an emerging theme,that is why the use of natural compounds is recommended. The processes used in the food productioncan degraded the dye, so in this work was intercalated natural dyes in hydroxide salts to increase their stability and consequently make their use more widespread. Co-precipitation was usedto obtain the solid and it was washed until the residual water was colorless. The characterization of the solid by X-ray diffraction and spectroscopy in the infrared region showed that the dye was not intercalated between the layersbut adsorbed on its surface. In this way adjustments in the method and alternatives in the process should be studied to obtain intercalation compounds.

KEYWORDS: Natural dye. Intercalation. Alternatives methods.

Recebido: 27 ago. 2018.
Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

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

INTRODUÇÃO

Diversos são os fatores que levam um consumidor a adquirir produtos alimentícios, tais como, valor nutricional, cor, textura e aroma (FONSECA; GONÇALVES, 2004). Dessa forma, o setor alimentício vem utilizando cada vez mais aditivos com classes e finalidades diferentes com o intuito de tornar seus produtos mais atraentes e comerciais. Os corantes fazem parte desses aditivos, tendo a função de não apenas tornar o alimento mais atrativo visualmente, mas também de reestabelecer a cor dos alimentos quando a mesma é perdida durante as etapas de processamento(SILVA et al, 2010).

Com o desenvolvimento da indústria de alimentos, uma série de corantes está atualmente disponível no mercado, sendo classificados como sintéticos e naturais. É indiscutível a atual preferência pelo uso de corantes naturais frente aos corantes sintéticos devido à possíveis reações adversas causadas pelos últimos, porém o debate entre esse uso vai muito além disso (SOUZA, 2012). Além de mais caros e de obtenção mais complicada, não apresentam uma estabilidade tão grande quanto os pigmentos sintéticos, apresentando problemas de estabilidade frente a luz, oxigênio, pH e aquecimento que afetam negativamente o produto(DOSSIÊ CORANTES, 2016). Entretanto, representam uma importante parcela dos corantes utilizados atualmente, não apenas por não apresentar riscos toxicológicos, mas também por propriedades funcionais que podem ser atribuídas e pela eficiência na pigmentação se utilizados de forma correta(OLIVEIRA, 2009). Dessa forma para contornar os problemas referentes a estabilidade desses corantes, novas pesquisas estão surgindo(SHIOZER; BARATA, 2007).

Um dos corantes naturais amplamente utilizado é o urucum, que apresenta carotenoides responsáveis pela coramarelo-avermelhada, sendo os principais a bixina (cerca de 80%) e a norbixina(GARCIA et al, 2012).A diferença entre esses dois constituintes confere ao urucum características próprias. A presença do éster metílico na bixina promove um caráter lipossolúvel, enquanto o grupamento carboxila da norbixina confere maior solubilidade em água. Esse pigmento tem importantes atrativos, além do baixo custo de produção, alto poder de pigmentação, características antioxidantes e toxicidade quase nula(FABRIet al, 2015). Logo, é um forte candidato a substituir os corantes sintéticos na indústria de alimentos, visto que já é utilizado em laticínios, sorvetes, manteigas e margarinas, massas, sorvetes, bebidas, biscoitos e desidratados (ARA; PEREIRA, 2014). É possível encontrar também aplicações desse corante na indústria farmacêutica, têxtil e de cosméticos e perfumaria.

Este corante apresenta estabilidade térmica até 100˚C, é sensível a luz e a bixina, seu maior constituinte, tem sua cor variada dependendo do pH do meio(GARCIA et al., 2012). Dessa forma, a aplicação desses corantes em alimentos, ainda é limitada devido a sua baixa estabilidade frente a diversos processos aos quais utilizam altas temperaturas, por exemplo.

Uma alternativa para melhorar a estabilidade térmica desses corantes é a utilização de matrizes inorgânicas para proteção, por exemplo, os compostos lamelares.

Os compostos lamelares são assim denominados devido as suas unidades estruturais chamadas lamelas, (LERF, 2004). Essas estruturas são utilizadas para

intercalações, porque o espaço interlamelar possibilita o alojamento de espécies químicas – cátions, ânions, moléculas neutras, átomos e até macromoléculas – mantendo sua integridade estrutural e apenas expandindo ou contraindo sua estrutura ao longo do eixo basal(KRYSZEWSKI, 2000).

Os hidroxissais lamelares (HSL) utilizados são classificados como trocadores ânionicos (RAJAMATHI; KAMATH, 2003). Sua estrutura é derivada do hidróxido de magnésio, ou mineral Brucita, que pertence ao grupo de hidróxidos simples(RADHA; KAMATH; SUBBANNA, 2003). Sua formação ocorre quando uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas são ocupados por outros ânions ou moléculas de água, exigindo a presença de contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar a carga das lamelas que alocam os cátions. Dessa forma, os HSLs tem composição genérica $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion metálico (por exemplo, Mg^{2+}, Ni^{2+} Zn^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} e Cu^{2+}) e A o ânion de carga n^-, denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato e acetato(FARIAS et al, 2010; ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

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(DEL HOYO, 2007; HWANG; HAN; CHOY, 2001).

Assim, visando produzir aditivos alimentares com maior estabilidade e resistência a degradação, o presente projeto apresenta uma proposta de intercalação do corante urucum em hidroxissais lamelares, visto que quando intercalados apresentam melhora na resistência térmica entre outras vantagens (WYPYCH,2004).

METODOLOGIA

A bixina foi extraída do urucum por extração com soxhlet por 6 horas, conforme descrito em literatura(GARCIA et al, 2012). Os produtos de intercalação foram obtidos pelo método direto, a co-precipitação química com pH controlado utilizando diretamente o ânion de interesse na preparação do hidroxissal (CHAKRABORTY; KOLE; KUMBHAKAR, 2012 ; YOU; ZHAO; VANCE, 2002). As soluções obtidas permaneceram em agitação por 24 horas. Posteriormente,foram lavadas com água destilada e centrifugadasa 5000rpm, por 5 min a temperatura ambiente.O processo foi repetido até a obtenção da água residual incolor. Subsequentemente, o sólido obtido foi seco em estufa convencional a 60˚C, macerado e armazenado.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica (TGA/DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Para a análise de difratometria de raios X, utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de CuKα =1,5418 Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas na UNILA. As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Perkin Elmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com

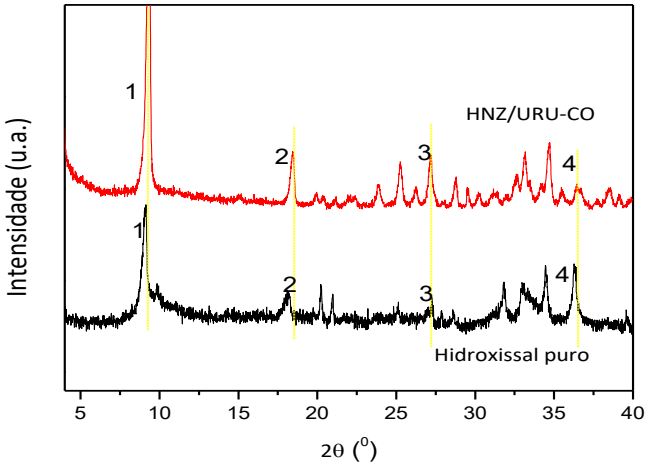
acumulação de 4 varreduras na faixa dos 600 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. As medidas de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo: STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de Al2O3 de 150 µL, fluxo de oxigênio de 20 $mL.min^{-1}$, velocidade de aquecimento de 10 °$C.min^{-1}$ e medida entre 40 e 900 °C. Para cada análise foi utilizado uma amostra de 6 a 8 mg de amostra.

RESULTADOS

Devido à característica oleosa do extrato, o sólido obtido apresentou cor laranja e aspecto ceroso.

No difratograma de raios X para o sólido HNZ/URU-CO (Figura 1), observa-se um pequeno deslocamento dos picos, porém, o difratograma condiz com o padrão de hidroxinitrato de zinco puro, esse que pela utilização da lei de Bragg apresenta uma distância basal calculada de 9 Å. Esse valor não condiz com o tamanho da estrutura dos carotenoides, sugerindo a adsorção do corante na superfície do hidroxinitrato de zinco.

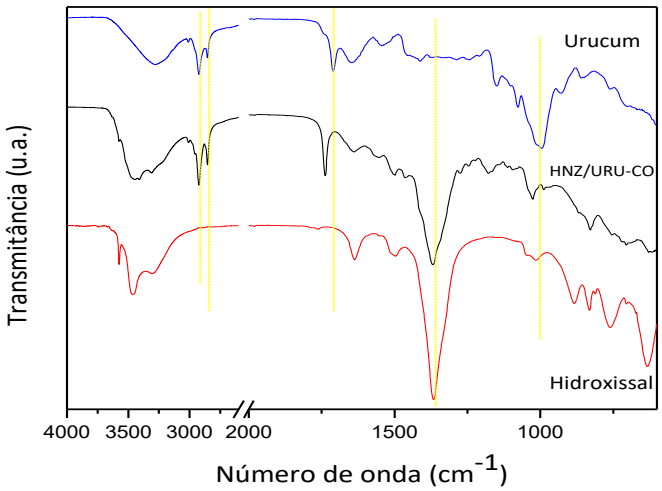
Figura 1 – Difratograma de raios X para os sólidos obtidos.



Fonte: Autoria própria (2018).

Contudo, como pode ser observado na Figura 2, o composto HNZ/URU-CO apresenta bandas características do urucum, como é o caso do estiramento de carbonila de éster α, β-insaturado em 1735 cm^{-1} que é característico da norbixina e também apresenta bandas de estiramento C-H sp^3 (2854 cm^{-1}), C-H de olefinas (989 cm^{-1}), C-O de álcool primário (1171 cm^{-1}) compatíveis com o espectro do urucum(COSTA; CHAVES, 2005). Além disso, o produto apresenta banda significativa referente ao estiramento do íon nitrato livre com simetria D_3h em 1365 cm^{-1}(ARIZAGA et al., 2007), comprovando que o nitrato permanece intercalado entre as lamelas do hidroxissal e que o corante, portanto, encontra-se adsorvido.

Figura 2 – Análise de FTIR para os sólidos obtidos.



Fonte: Autoria própria (2018).

.

O estudo da estabilidade térmica não foi realizado visto que o corante não foi intercalado com sucesso, apenas adsorvido. Dessa forma, o corante não estará protegido da ação térmica e tende a degradar-se em temperatura próxima ao corante natural.

É importante salientar que a cor do sólido obtido, mesmo que com o pigmento adsorvido manteve-se por mais de 30 dias, assim como observado por Zarringhalami, Sahari eHamidi-Esfehani (2009) em salsichas em que o urucum foi empregado como corante.

Uma explicação plausível para a dificuldade em intercalar o pigmento está nas características do extrato obtido, necessitando mais estudos para a purificação do mesmo, e também em relação tamanho da molécula de corante, essa que por possuir mais de 20 carbonos é considerada uma molécula grande e sua entrada no espaço interlamelar é dificultado. Novas técnicas, sendo uma dessas a esfoliação(LIU; LI; LI, 2015), e condições devem ser testadas para contornar esse problema e possibilitar a intercalação.

CONCLUSÃO

Mesmo com a utilização do método direto de síntese para intercalação do corante urucum, obteve-se um produto na qual o corante encontra-se somente

adsorvido na matriz lamelar. Portanto, adequações aos métodos utilizados serão realizadas a fim de efetivar a intercalação do corante.

REFERÊNCIAS

ARA, G. A. D. E.; PEREIRA, J. O. *Pesquisa de corantes orgânicos artificiais em bebidas não alcoólicas dos tipos suco, néctar e refresco pesquisa de corantes orgânicos artificiais em bebidas*. Trabalho de Conclusão de Curso - Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA. Assis, p.131, 2014.

ARIZAGA, G. G.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics*, v.178, p.1143-1162, 2007.

CHAKRABORTY, S.; KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. *Materials Letters*, v.67, p.362–364, 2012.

COSTA, C. L. S. da; CHAVES, M. H. Extração de pigmentos das sementes de *Bixa orellana* L.: Uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. *Quimica Nova*, v.28(1), p.149–152, 2005.

Dossiê Corantes. *Food Ingredients Brasil*, v.39, p.24-46, 2016.

FABRI, E. G. et al.Urucum: fonte de corantes naturais. *Horticultura Brasileira*, v.33, p.140–140, 2015.

FARIAS, T. et al.Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, v.76, p.421-426, 2010.

FONSECA, S. F.; GONÇALVES, C. C. S. Extração de pigmentos do espinafre e separação em coluna de açúcar comercial. *Química Nova Na Escola,* v. 20, p.55–58, 2004.

GARCIA, C. E. R. et al. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (Bixa orellana L.) como antioxidantes em produtos cárneos. *Ciência Rural*, v.42, p.1510–1517, 2012.

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, v.36, p.103–121, 2007.

HWANG, S. H.; HAN, Y. S.; CHOY, J. H. Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v.22, p.1019-1022, 2001.

KRYSZEWSKI, M., Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. *Synthetic Metals*, v.109, p.47-54, 2000.

LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p.553-563, 2004.

LIU, S. Q.; LI, S. P.; LI, X. D., Intercalation of methotrexatum into layered double hydroxides via exfoliation-reassembly process. *Applied Surface Science*, v.330, p.253–261, 2015.

OLIVEIRA, L. M. Corantes Alimentícios. Editora Insumos, v. 62, p.28–39, 2009. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/edicoes_materias.php>. Acesso em: 23 ago. 2018.

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.

RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. Anionic clay-like behaviour of alpha-nickel hydroxide: chromate sorption studies. *Materials Letters*, v. 57, p.2390-2394, 2003.

GARCIA, C. E. R. et al.Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. *Ciência Rural*, v.42, p.1510–1517, 2012.

SHIOZER, A. L.; BARATA, L. E. S. Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal. *Revista Fitos*, v.3, p.6–24, 2007.Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/19149/2/1.pdf >. Acesso em: 23 ago. 2018.

SILVA, G. J. F. da. et al. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp*.). *Alimentos e Nutrição*, v. 21(3), p.429–436, 2010.

SOUZA, R. M. de. *Corantes Naturais Alimentícios E Seus Benefícios a Saúde*. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Farmácia) - Centro Universitário Estadual Da Zona Oeste, Rio de Janeiro.

WYPYCH, F.;SATYANARAYANA K. G.*Clay surfaces: fundamentals and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2004.

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.

ZARRINGHALAMI, S.; SAHARI, M. A.; HAMIDI-ESFEHANI, Z. Partial replacement of nitrite by annatto as a colour additive in sausage. *Meat Science*, v.81, p.281–284, 2009.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecemà UTFPR/MD, ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (UNILA) e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária pela bolsa.