

Desenvolvimento de corante híbrido a partir da adsorção de carmim de cochonilha em hidroxinitrato de zinco

Development of hybrids dye from cochineal carmine adsorption in zinc hydroxynitrate

RESUMO

Ana Beatriz Leandro Escarelli
anabeescarelli@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Cristiane Canan
canan@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ana Cristina Trindade Cursino
anacursino@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Gabriela Cavalca Ongaratto
gabicavalca@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Em produtos cárneos cozidos os nitratos/nitritos possuem atividade antimicrobiana, comprovados efeitos tóxicos à saúde e são responsáveis pela cor rósea. Antimicrobianos naturais já vêm sendo testados em produtos cárneos, porém é necessário obter corantes estáveis. O objetivo deste estudo foi sintetizar hidroxissais a partir do corante de carmim de cochonilha com o intuito de aumentar a estabilidade deste corante e utilizá-lo em substituição aos nitritos/nitratos na cor de produtos cárneos cozidos. O produto obtido, corante híbrido, foi denominado HNZ-carmim e caracterizado por Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). O corante foi adsorvido na superfície da lamela do hidroxinitrato de zinco, por FTIR, foi possível observar as bandas relativas aos modos vibracionais do corante carmim e do hidroxissal, e por TGA, a mudança de padrão de comportamento térmico entre o corante puro e o híbrido, evidenciaram a existência de interações entre o hidroxissal e o corante. Portanto, a matriz lamelar adsorvida com o corante carmim é uma alternativa para a produção da cor rósea/avermelhada de embutidos cárneos cozidos.

PALAVRAS-CHAVE: Compostos lamelares. Coloração. Estabilidade. Hidroxissal.

ABSTRACT

In cooked meat products, nitrates/nitrites have antimicrobial activity, proven toxic effects on health and are responsible for their pink color. Natural antimicrobials are already being tested for meat products, and is necessary to search for stable dyes. The aim of this study was to synthesize hydroxysals from cochineal carmine dye in order to increase the stability of this dye and use it to replace nitrites/nitrates in the color of cooked meat products. The product obtained, hybrid dye, was named HNZ-carmine and characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The dye was adsorbed on the surface of the zinc hydroxynitrate lamella, by FTIR, it was possible to observe bands related to the vibrational modes of the carmine and hydroxysal dye, and by TGA, the change in thermal behavior pattern between the pure dye and the hybrid, showing the existence of interactions between the hydroxysal and the dye. Therefore, the lamellar matrix adsorbed with carmine dye is an alternative for the production of the pink/reddish color of cooked meat sausages.

KEYWORDS: Layered materials. Coloring. Stability. Hydroxysal.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 23 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias adicionam corantes na maioria de seus produtos com o intuito de deixá-los mais apresentáveis, pois a aparência é um dos fatores mais determinantes na hora da compra (VITTI, et al., 2003). Há alguns anos os corantes naturais vêm sendo estudados, a fim de utilizá-los em larga escala na indústria alimentícia, visto que a cada dia, os consumidores optam por alimentos mais saudáveis.

O ácido carmínico é um corante natural, seu pigmento pode ser extraído a partir dos corpos secos de fêmeas do *Dactylopius coccus*, espécie de insetos cochonilha. Sua principal utilização é em cosméticos, alimentos e indústrias têxteis (BORGES, 2012), sendo amplamente utilizado em produtos cárneos embutidos juntamente com os sais de cura, para obtenção da coloração rosada desejada. Apesar da alta estabilidade do carmim de cochonilha (MÜLLER-MAASTACH, 2016) estudos indicam sua instabilidade à luz (BOWERS, 2016).

Corantes estáveis substitutos do nitrito/nitrato vêm sendo estudados, já que a coloração dada pelos sais de cura tende a formar substâncias cancerígenas (PÖHNL, 2016). Devido a isso, a busca por melhoria na estabilidade dos corantes naturais tem sido estudada por diversas técnicas, como, pigmentos híbridos não-tóxicos (LIMA et al., 2009) e microencapsulação (CAI et al., 2019).

Os hidroxissais lamelares apresentam como estruturas típicas a hidrozincita, que é um mineral de carbono, o hidroxinitrato de zinco ou cobre, entre outros, onde parte dos ânions que interage fracamente (nitrato) pode ser trocado por outros ânions de interesse, neste caso, o corante carmim de cochonilha. Os compostos lamelares contribuem para aumentar a estabilidade frente à fotodegradação (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004), característica imprescindível para os corantes naturais.

Ao desenvolver corantes naturais estáveis e demais aditivos é primordial ficar atento às expectativas dos consumidores de produtos cárneos, quanto à cor, sabor, aroma e segurança alimentar, uma vez que há pesquisas em andamento para substituição dos sais de cura como conservantes e inibidores de bactérias patogênicas. Devido a isso, objetivou-se se sintetizar matrizes inorgânicas, mais especificamente, hidroxissais, a partir do corante carmim de cochonilha com o intuito de aumentar a estabilidade e utilizá-lo como corante em substituição a cor dada pelos nitritos/nitratos em produtos cárneos cozidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O corante carmim de cochonilha (Carmine WS 52% da Globenatural) foi doado pela empresa Conditex, de Medianeira – PR. Os reagentes utilizados para síntese das matrizes inorgânicas foram de pureza analítica e procedência comercial.

O hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi obtido pelo método direto por precipitação alcalina, conforme descrito na literatura (Zimmermann, 2013). Fez-se uma solução partindo-se de 100 mmol de nitrato de zinco (Dinâmica, Indaiatuba, São Paulo). Posteriormente, adicionou-se a esta solução, hidróxido de sódio (Dinâmica, Indaiatuba, São Paulo) 1 mol L⁻¹ sob agitação vigorosa (Corning, 6796-420D, New York, Estados Unidos) até atingir pH 6,8 (Even, PHS-3E). A solução permaneceu sob

agitação por 24 h, posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação (Cientec, CT 5000R, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil) à 5000 rpm por 5 min a 25 °C. O processo foi repetido três vezes e o sólido (HNZ) obtido foi seco em estufa (New Lab, NL 80, Piracicaba, São Paulo, Brasil) a 40 °C, macerado e armazenado para realização da troca iônica com o corante.

A reação de troca iônica foi realizada seguindo o método de Wypych e Satyanarayana (2004), com algumas modificações. Em uma solução de 4 mmol de corante carmim de cochonilha (Carmine WS 52% da Globenatural) com pH corrigido para 7 foram adicionados 2.4 mmol de hidroxinitrato de zinco. A dispersão permaneceu sob agitação magnética (Corning, 6796-420D, New York, Estados Unidos) a 70 °C durante 7 dias. Posteriormente, foi lavada com água destilada e centrifugada à 5000 rpm (Cientec, CT 5000R, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil) por 5 min a 25 °C. O processo foi repetido até obtenção da água residual em um tom de rosa claro. Posteriormente, o sólido obtido foi seco em dessecador a vácuo com sílica, macerado e armazenado. O produto obtido, corante híbrido, foi denominado HNZ-carmim. Os produtos obtidos foram avaliados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas na Universidade Federal da Integração Latino-Americana de Foz do Iguaçu – UNILA.

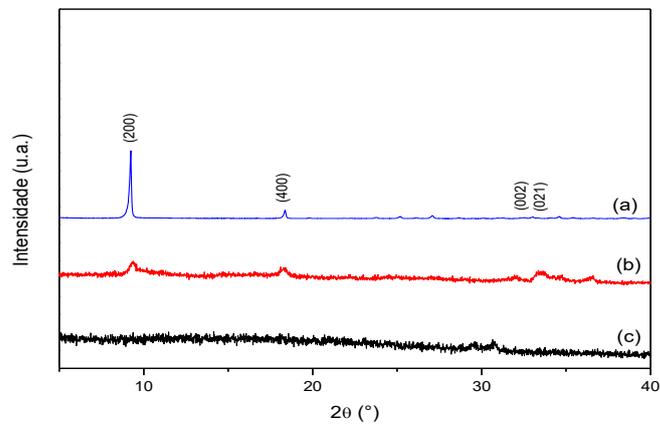
As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Perkin Elmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa dos 600 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . A Termogravimetria (TGA) foi realizada com um analisador térmico STA 600 da Perkin-Elmer, em fluxo de oxigênio a 20 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ \text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ \text{C}$. A Massa das amostras utilizadas foi pesada variando de 6 a 8 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a reação de troca iônica o sólido obtido apresentou cor característica do corante carmim de cochonilha. No difratograma de raios X (Figura 1), o valor da distância basal calculada, utilizando a Lei de Bragg, foi de $9,65 \text{ \AA}$, coerente com a distância basal do HNZ puro conforme a Ficha 24-1460 do JPCDS.

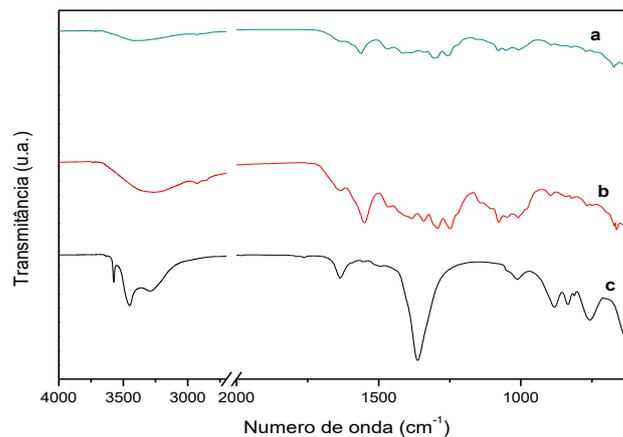
A estrutura lamelar é comprovada devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (h00) (Figura 2). Os picos basais apresentaram uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 35° de 2θ (graus). Como não houve um aumento significativo da distância basal sugere-se que o corante esteja adsorvido na superfície do composto lamelar.

Figura 1 - Difratoograma de raios X dos sólidos.



a) HNZ, b) HNZ/Carmim-ads (hidroxinitrato de zinco adsorvido com carmim) e c) Carmim 52%. Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 2 – Espectros de FTIR dos sólidos.



a) HNZ/Carmim-ads, b) Carmim 52% e c) HNZ. Fonte: Autoria própria (2020).

A adsorção pode ser comprovada observando o espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 2), no qual é possível observar bandas características do carmim de cochonilha no composto de adsorção (HNZ/Carmim) (Tabela 1).

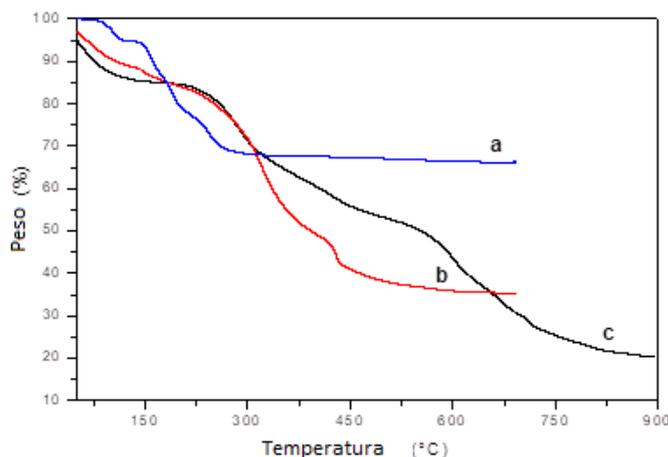
Tabela 1 – Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros vibracionais do HNZ/Carmim e Carmim 52%.

HNZ/Carmim (cm ⁻¹)	Carmim 52% (cm ⁻¹)	Atribuição
1644	1643	ν (C=O)
1564	1559	ν (C=C)
1472	1469	ν (C=C)
1311	1312	ν (C=C) _{anel} / δ (COH)
1254	1260	ν (C-C) / δ (C-H)

Fonte: Autoria própria (2020).

As curvas de TGA do hidroxinitrato de zinco (HNZ), do corante híbrido (HNZ-carmim) e Carmim 52% são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Comparativo das curvas de TGA dos sólidos.



a) HNZ, b) Corante híbrido (HNZ-carmim) e c) Carmim 52%. Fonte: Autoria própria (2020).

Observou-se para todas as amostras uma perda de massa na faixa de 50 – 100 °C correspondente à perda de umidade. A curva de análise térmica do composto HNZ (Figura 3a) mostra que, após 114 °C, tem-se uma perda de massa referente ao processo de desidroxilação e à decomposição de nitratos presentes na estrutura. A estrutura do HNZ inicia sua degradação térmica a partir de 114 °C, devido a desidroxilação, com formação de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ e ZnO. Em 164 °C são obtidos $Zn(NO_3)_2$ e ZnO provenientes da desidratação do $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ e por fim, $Zn(NO_3)_2$ é decomposto em ZnO, NO_2 , NO e O_2 em 222 °C (WYPYCH, 2005). No corante puro foram observadas perdas de massa correlacionadas a eventos em 288 °C e 355 °C (Figura 2c). Conforme relatado por Norman, 2015, o evento em 288 °C pode ser relacionado à pirólise de glucose, com sua máxima perda de massa em 355 °C. As outras perdas observadas podem ser causadas pela degradação térmica da parte aromática da estrutura do carmim (NORMAN, 2015). Nota-se que no corante híbrido (HNZ-carmim) essas perdas de massa referente à combustão de matéria orgânica estão correlacionadas a eventos em 313 °C e 428 °C (Figura 3b). O aumento na estabilidade térmica do material híbrido em comparação com o corante puro pode ser atribuído a ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas formadas entre os grupos hidroxila da lamela do hidroxissal e o corante.

CONCLUSÃO

O corante híbrido (HNZ-carmim) foi obtido por meio da adsorção do corante carmim de cochonilha nas lamelas do hidroxinitrato de zinco. O produto foi caracterizado por DRX, onde notou-se que a estrutura lamelar é coerente com o HNZ puro, por FTIR, sendo possível observar bandas relativas aos modos vibracionais do corante carmim e do hidroxissal e por TGA na qual a mudança de padrão de comportamento térmico entre o corante puro e o híbrido, evidência a existência de interações entre o hidroxissal e o corante.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR, ao programa de iniciação científica concessão da bolsa, aos professores que direcionaram e me deram a oportunidade de participar do projeto e aos meus colegas de laboratório.

REFERÊNCIAS

BOWERS, L. M. R.; SOBECK, S. J. S. Impact of medium and ambient environment on the photodegradation of carmine in solution and paints. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 18–24, 2016.

BORGES, M. E. TEJERA, R. L.; DÍAZ, L.; ESPERZA, P. et al. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). **New extraction methods. Food Chemistry**, v. 132, p. 1855–1860, 2012.

CAI, X.; DU, X.; CUI, D.; WANG, X.; YANG, Z.; ZHU, G. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 238–245, 2019.

PÖHNL, H. Applications of Different Curing Approaches and Natural Colorants in Meat Products. **Industrial Applications for Improving Food Color**. Germany, p 209–225, 2016.

LIMA, E.; BOSH, P.; LOERA, S.; BARRA, I. A.; LAGUNA, H.; LARA, V. Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 478–482, 2009.

VITTI, M. C. D.; KLUGE, R. A.; YAMAMOTTO, L. K.; JACOMINO, A. P. **Horticultura Brasileira**. Brasília, v. 21, n. 4, p. 623–626, 2003.

MÜLLER-MAATSCH, J.; GRAS, C. **The “Carmine Problem” and Potential Alternatives**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016. v. 80.

NORMAN, M. et al. Adsorption of C.I. natural red 4 onto spongin skeleton of marine demosponge. **Materials**, v. 8, n. 1, p. 96–116, 2015.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Clay Surfaces - **Fundamentals and Applications**. **Interface Science and Technology**, ed. 1, p. 425–458, 2004.

ZIMMERMANN, A. et al. Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high-density polyethylene composites: First insights. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 9, 2013.