

ADSORÇÃO DO CORANTE NATURAL CARMIM DE COCHONILHA EM HIDROXINITRATO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM PRODUTOS CÁRNEOS COZIDOS

G. C. Ongaratto¹, G. Oro², A. B. L. Escarelli³, B. V. Langenberg⁴, A.C.T. Cursino⁵, C. Canan⁶

1, 3, 4, 6 - Departamento de Alimentos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – CEP: 85884-000 – Medianeira – PR – Brasil, Telefone: 55 (45) 3240-8000 – e-mail: (gabicavalca@hotmail.com).

2, 5 - Departamento de Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – CEP: 85884-000 – Medianeira – PR – Brasil, Telefone: 55 (45) 3240-8000 – Fax: 55 (45) 3240-8101 – e-mail: (anacursino@utfpr.edu.br).

RESUMO – O consumidor de produtos cárneos cozidos é habituado com a cor rósea/avermelhada dos mesmos. Esta cor é promovida principalmente pelo uso de nitratos/nitritos, os quais têm também atividade antimicrobiana e comprovados efeitos tóxicos à saúde. Antimicrobianos naturais estão sendo testados, porém é necessário buscar alternativas estáveis para cor destes produtos. Desta forma, objetivou-se produzir produtos cárneos cozidos sem adição de nitratos/nitritos, adicionados de corantes híbridos obtidos a partir de compostos lamelares e do corante carmim, obtidos por troca iônica e avaliados por DRX e FTIR. Estas análises evidenciaram que o corante foi adsorvido na superfície da lamela. O corante adsorvido foi aplicado em diferentes formulações de mortadela e a cor comparada a mortadela padrão adicionada de nitritos/nitratos e corante carmim. Os resultados não diferiram entre si ($p>0,05$), portanto, a matriz lamelar adsorvida com corante carmim é uma alternativa para produção da cor rósea/avermelhada dos embutidos cozidos sem adição de nitritos/nitratos.

ABSTRACT – The consume of cooked meat products is positively influenced by their pink/red color promoted by the use of nitrates/nitrites, which also presented antimicrobial activity and health toxic effects. Natural antimicrobials are being tested, but it's necessary to seek stable alternatives for these products color. In this study cooked meat products without the addition of nitrates/nitrites were produced, they were added of hybrid dyes obtained from lamellar compounds and the carmine dye, obtained by ion exchange, and evaluated by DRX and FTIR. The results showed that the dye was adsorbed on the surface of the coverslip. Subsequently, the adsorbed dye was applied in different mortadella formulations and the color compared to standard mortadella added of nitrites/nitrates and carmine dye. The color results didn't differ from each other ($p>0.05$). Therefore, the lamellar matrix adsorbed with carmine dye is an alternative pink/red color cooked meat products production without the addition of nitrites/nitrates.

PALAVRAS-CHAVE: compostos lamelares; pigmentos naturais; estabilidade; embutidos; análise colorimétrica.

KEYWORDS: layered materials; natural pigments; stability; meat products; colorimetric analysis.



1. INTRODUÇÃO

A cor e a aparência são as características sensoriais mais importantes quando se trata em atender as expectativas dos consumidores em relação ao possível sabor dos alimentos. A alteração da tonalidade dos alimentos podem exercer impacto negativo no momento da compra (Spence, 2016). Portanto, as indústrias alimentícias adicionam corantes em praticamente todos os seus produtos. Em produtos cárneos a cor é um indicador de frescor e preocupações de segurança, sendo que, estes produtos sem a utilização de corantes provavelmente seriam discriminados (Bekhit et al., 2018).

O ácido carmínico é um corante natural, pigmento que pode ser extraído a partir dos corpos secos de fêmeas do *Dactylopius coccus*, espécies de insetos cochonilha. Sua principal utilização é em cosméticos, alimentos e indústrias têxteis (Borges et al., 2012). Este corante é amplamente utilizado em produtos cárneos embutidos juntamente com os sais de cura, para obtenção da coloração rosada, devido sua cor ser semelhante à da carne curada, sendo aceito por diversos países e legislações mundiais.

Corantes estáveis substitutos dos nitritos/nitratos vem sendo pesquisados afim de substituir a coloração dada pelos sais de cura que levam a formação de substâncias cancerígenas (Pöhl, 2016). A busca por melhora 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). Por outro lado, todos os esforços para encontrar um substituto equivalente não tiveram sucesso. Acredita-se que a sua substituição só será possível pela adição de mais um aditivo, para isto, pesquisas que viabilizem esta prática são fundamentais.

Os hidroxissais lamelares apresentam como estruturas típicas a hidrozincita, que é um mineral de carbono, o hidroxinitrato de zinco ou cobre, hidroxiacetato de cobre, entre outros, onde parte dos ânions que interage fracamente (nitrato) pode ser trocado por outros ânions de interesse (Wypych e Satyanarayana, 2004), neste caso, o corante carmim de cochonilha.

O desenvolvimento de corantes naturais estáveis e demais aditivos que atendam a expectativa dos consumidores de produtos cárneos quanto a cor, sabor, aroma e segurança alimentar são necessários, 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 sintetizar matrizes inorgânicas, mais especificamente, hidroxissais, a partir do corante carmim de cochonilha e aplicá-las em mortadelas e comparar a cor com mortadelas elaboradas de forma tradicional (com nitritos/nitratos).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matérias-Primas e Ingredientes

As matérias-primas para a elaboração das mortadelas foram adquiridas no comércio local de Medianeira-PR. Demais aditivos, ingredientes e o corante carmim de cochonilha (Carmin WS 52% da Globenatural) foram doados pela empresa *Conditec*, de Medianeira – PR. Os reagentes utilizados para síntese das matrizes inorgânicas foram de pureza analítica e procedência comercial.

2.2 Síntese do Hidroxissal Lamelar ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)

O hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi obtido pelo método direto por precipitação alcalina, conforme descrito na literatura (Wypych e Satyanarayana, 2004), (Wypych et. al., 2005).

2.3 Reação de Troca Iônica para Obtenção do Corante Híbrido

A reação de troca iônica foi realizada seguindo o método de Wypych e Satyanarayana (2004) e Wypych et. al. (2005) com algumas modificações, através do método indireto com pH controlado próximo a neutralidade utilizando corante carmim de cochonilha e o hidroxinitrato de zinco. A solução permaneceu sob agitação a uma temperatura de 70 °C durante 7 dias. Posteriormente, lavou-se com água destilada e centrifugou-se a 5000 rpm, por 5 min a temperatura de 25 °C. O processo foi repetido até a obtenção da água residual praticamente incolor. Posteriormente, o sólido obtido foi seco em dessecador a vácuo com sílica, macerado e armazenado.

2.4 Avaliação por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os produtos obtidos foram avaliados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de $CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 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. 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} .

2.5 Aplicação do Corante Híbrido em Produtos Cárneos Cozidos

As mortadelas foram elaboradas de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade (BRASIL, 2000). Sendo as formulações: (1) com sais de cura e sem corantes; (2) com sais de cura e corante carmim de cochonilha; (3) com sais de cura e corante carmim de cochonilha adsorvido em HNZ; (4) com carmim de cochonilha e sem sais de cura; (5) com carmim de cochonilha adsorvido em HNZ e sem sais de cura; e a (6) com carmim de cochonilha adsorvido em HNZ e dissolvido em ultrassom antes do uso e sem sais de cura. Para preparar o corante da formulação (6) o HNZ/Carmim-ads foi acrescentado de um pouco de água, a mesma utilizada na formulação da mortadela, e submetidos ao ultrassom (Elmasonic, P120H, 37 kHz e amplitude de 100%) por 4 minutos com o intuito de desagregar e dispersar melhor o pigmento adsorvido para então adicionar à massa. Para as demais formulações os corantes foram apenas dissolvidos na água e sem ultrassom.

2.6 Avaliação da Cor dos Embutidos Cárneos Cozidos

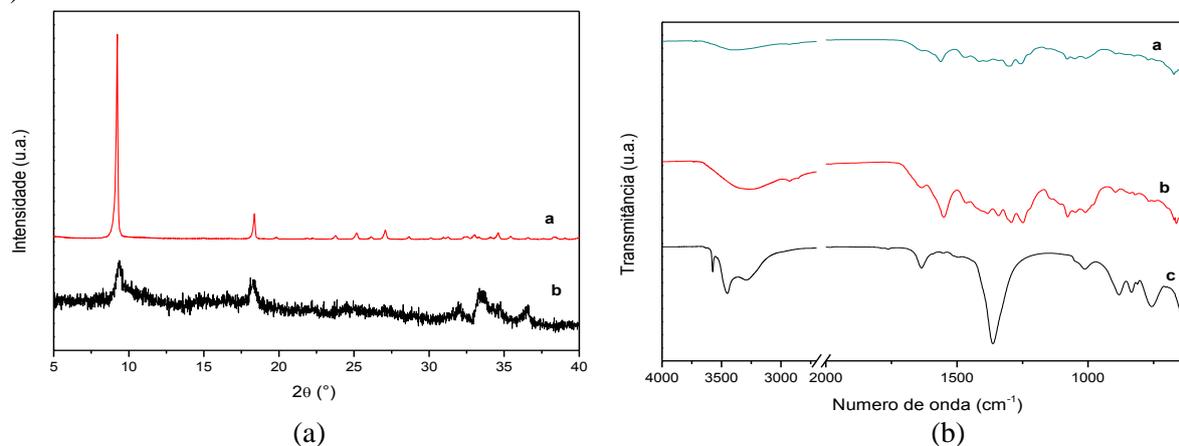
As mortadelas foram avaliadas pela medida instrumental de cor através de medidas de cor na parte interna em cinco pontos distintos, utilizando-se colorímetro Minolta CR-400 com iluminante D65. As mortadelas foram armazenadas em temperatura de aproximadamente 22 °C. As análises foram realizadas no tempo zero e posteriormente a cada 7 dias aproximadamente até 40 dias. Os resultados

foram avaliados por Análise de Variância (one-way, ANOVA) seguidos pelo teste de Tukey e expressos como média \pm desvio padrão da média (DPM) e considerados significativamente diferente quando $p \leq 0,05$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a reação de troca iônica o sólido obtido apresentou cor característica do corante carmim de cochonilha. No difratograma de raios X (Figura 1a), o valor da distância basal calculada, utilizando a Lei de Bragg, foi de 9,65 Å, 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). Os picos basais apresentam 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 – (a) Difratograma de raios X dos sólidos a) HNZ e b) HNZ/Carmim-ads (hidroxinitrato de zinco adsorvido com carmim). (b) Análise de FTIR dos sólidos a) HNZ/Carmim-ads, b) Carmim 52% e c) HNZ.



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

Tabela 1 – Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros vibracionais do HNZ/Carmim-ads e Carmim 52% e respectivas atribuições (Bernardinho, 2011), (Whitney, 2006).

HNZ/Carmim-ads (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)



Após a avaliação das matrizes lamelares, foram elaboradas diferentes formulações de mortadelas, com intuito de utilizar o corante adsorvido em HNZ, comparar e verificar se a coloração destes diferiu dos produtos tradicionais (com nitratos/nitritos) comercializados atualmente. Os resultados da medida instrumental de cor de cada formulação durante 40 dias úteis das mortadelas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das análises colorimétricas das diferentes formulações de mortadelas.

**	***	Tempo 0	8 dias	19 dias	27 dias	33 dias	40 dias
Médias ± Desvio Padrão****							
L*	1	65,27 ± 0,70 ^{bA}	68,69 ± 0,36 ^a	67,30 ± 1,05 ^a	65,74 ± 0,28 ^a	67,29 ± 0,40 ^a	64,94 ± 0,68 ^{aA}
	2	65,31 ± 0,62 ^{bA}	67,01 ± 0,84 ^{bc}	66,42 ± 0,42 ^a	63,70 ± 0,46 ^b	65,86 ± 1,07 ^a	62,27 ± 1,52 ^{bB}
	3	65,44 ± 0,78 ^{bA}	66,74 ± 1,18 ^{bc}	63,76 ± 1,29 ^b	63,26 ± 0,83 ^b	63,42 ± 0,42 ^b	65,08 ± 1,66 ^{aA}
	4	68,67 ± 0,87 ^{aA}	67,99 ± 0,64 ^{ab}	66,15 ± 0,27 ^a	66,51 ± 0,53 ^a	67,05 ± 0,60 ^a	64,23 ± 0,83 ^{abB}
	5	64,97 ± 0,72 ^{bA}	65,90 ± 1,11 ^c	64,25 ± 0,72 ^b	63,67 ± 1,07 ^b	64,33 ± 1,06 ^b	62,27 ± 0,56 ^{bB}
	6	58,48 ± 0,89 ^{cA}	59,57 ± 0,24 ^d	58,91 ± 0,80 ^c	58,18 ± 1,05 ^c	58,13 ± 0,63 ^c	56,11 ± 0,35 ^{cB}
a*	1	9,69 ± 0,53 ^{dA}	8,66 ± 0,33 ^d	8,48 ± 0,45 ^e	8,70 ± 0,08 ^f	8,52 ± 0,33 ^e	4,43 ± 0,33 ^{eB}
	2	15,03 ± 0,21 ^{bA}	14,10 ± 0,22 ^b	13,26 ± 0,37 ^c	13,76 ± 0,21 ^c	12,57 ± 0,59 ^c	13,54 ± 0,32 ^{bcB}
	3	15,08 ± 0,23 ^{bA}	14,55 ± 0,23 ^b	15,87 ± 0,50 ^b	15,13 ± 0,44 ^b	15,68 ± 0,26 ^b	14,14 ± 0,58 ^{bA}
	4	8,32 ± 0,37 ^{eA}	8,73 ± 0,54 ^d	10,64 ± 0,68 ^d	9,35 ± 0,49 ^e	10,01 ± 0,14 ^d	7,68 ± 0,75 ^{dA}
	5	11,26 ± 0,55 ^{cB}	11,30 ± 0,53 ^c	12,78 ± 0,71 ^c	10,36 ± 0,31 ^d	9,81 ± 0,41 ^d	12,59 ± 0,52 ^{cA}
	6	18,94 ± 0,43 ^{aA}	20,30 ± 0,78 ^a	22,35 ± 0,48 ^a	20,36 ± 0,12 ^a	18,33 ± 0,26 ^a	17,47 ± 0,47 ^{aB}
b*	1	12,79 ± 0,39 ^{bB}	13,43 ± 0,18 ^a	13,55 ± 0,27 ^a	14,08 ± 0,15 ^a	13,81 ± 0,22 ^a	14,87 ± 0,39 ^{aA}
	2	11,99 ± 0,08 ^{cdA}	12,49 ± 0,35 ^b	12,01 ± 0,17 ^c	11,72 ± 0,18 ^c	11,98 ± 0,54 ^b	12,00 ± 0,35 ^{cA}
	3	11,42 ± 0,45 ^{dA}	11,69 ± 0,33 ^c	11,25 ± 0,42 ^d	11,42 ± 0,33 ^c	11,79 ± 0,34 ^b	12,08 ± 0,29 ^{cA}
	4	14,63 ± 0,32 ^{aA}	13,91 ± 0,48 ^a	12,61 ± 0,15 ^b	14,25 ± 0,34 ^a	13,69 ± 0,22 ^a	13,21 ± 0,44 ^{bB}
	5	12,40 ± 0,39 ^{bcA}	13,48 ± 0,36 ^a	12,41 ± 0,16 ^{bc}	13,09 ± 0,37 ^b	12,55 ± 0,47 ^b	12,12 ± 0,43 ^{cA}
	6	9,32 ± 0,17 ^{eA}	10,31 ± 0,15 ^d	10,32 ± 0,18 ^e	10,63 ± 0,34 ^d	9,58 ± 0,41 ^c	8,65 ± 0,22 ^{dB}

** Parâmetro. *** Formulação. 1 Cura; 2 Cura + Carmim; 3 Cura + HNZ/Carmim-adsorvido; 4 Carmim; 5 HNZ/Carmim-adsorvido e 6 HNZ/Carmim-adsorvido e dissolvido em ultrassom antes do uso. **** Médias ± Desvios Padrões seguidos de letras minúsculas diferentes nas colunas ou letras maiúsculas diferentes nas linhas (tempo zero e 40 dias) indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$, Teste de Tukey, $n=5$).

O parâmetro L* é utilizado para avaliar a luminosidade e, indica que quanto maior o seu valor, mais clara é a amostra e vice-versa e, o parâmetro b* indica a cromaticidade do azul a amarelo. Observou-se na maioria dos ensaios, alterações na cor característica das mortadelas devido a adição dos diferentes agentes de cor ao longo de todo o armazenamento. Conseqüentemente houve a mudança dos valores de L* e b*, ou seja, quanto mais vermelha a mortadela, menores os valores de L* e b*.

Para melhor comparar os resultados, considerou-se a mortadela (2) como a padrão, por ser adicionada de Cura + Carmim, ingredientes tradicionais utilizados em larga escala na elaboração deste tipo de produto. Observou-se que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os resultados de L* e b* quando a mortadela (2) foi comparada à mortadela (5) sem adição de sais de cura adicionada de corante adsorvido.

Os valores de a* que correspondem a coordenada de cromaticidade que varia do verde a vermelho no tempo zero e aos 40 dias, não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$) entre a mortadela (2) e (3) que foi elaborada com o corante adsorvido. Aos 40 dias de armazenamento a mortadela (2) não diferiu ($p > 0,05$) das mortadelas (3) e (5), sendo esta última, adicionada de corante adsorvido e sem adição de sais de cura. A mortadela (6) elaborada com HNZ/Carmim-adsorvido dissolvido em ultrassom antes da sua adição à massa, apresentou valores de a* estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) e uma



coloração vermelha mais intensa quando comparada as demais amostras ao longo dos 40 dias de armazenamento e, com um valor de a^* superior ao da mortadela (2). A mortadela (4) elaborada apenas com o carmim diferiu ($p < 0,05$) da cor de interesse (2) no tempo zero e fim da vida útil (40 dias). Desta forma, sugere-se que os compostos lamelares possam ter protegido o carmim pois na mortadela (3) com corante adsorvido e sal de cura não houve redução da cor com o passar dos dias. Portanto, a adição de corantes híbridos obtidos do corante carmim de cochonilha são uma alternativa a cor vermelha característica dos embutidos cozidos, dada pela utilização de sais de cura e corante carmim.

4. CONCLUSÃO

Foi possível elaborar embutidos cárneos cozidos com a cor característica, livre de sais de cura, utilizando apenas matrizes lamelares adsorvidas com o corante carmim de cochonilha, resultando em complementos funcionais estáveis que podem ser empregados como corantes de produtos cárneos cozidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bernardino, N. D. (2011). *Degradação de corantes e aglutinantes: efeito da composição do microambiente*. (Dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo.
- Borges, M.E., R.L. Tejera, R.L., Díaz, L., Esparza, P., Ibáñez, E. (2012). Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chemistry*, 132 (4) 1855–1860.
- Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2000). *Aprovar os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Carne Mecanicamente Separada, de Mortadela, de Linguiça e de Salsicha, em conformidade com os Anexos desta Instrução Normativa*. (Instrução Normativa nº 4, de 31 de março de 2000). Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil.
- Cai, X., Du, X., Cui, D., Wang, X., Yang, Z., Zhu, G. (2019). Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation. *Food Hydrocolloids*, 91, 238–245.
- Bekhit, A.E.D.A., Morton, J.D., Bhat, Z.F., Zequan, X. (2018). *Meat Colour: Chemistry and Measurement Systems*. Elsevier.
- Lima, E., Bosch, P., Loera, S., Ibarra, I.A., Laguna, H., Lara, V. (2009). Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices. *Applied Clay Science*, 42, 478–482.
- Pöhl, H. (2016). *Applications of Different Curing Approaches and Natural Colorants in Meat Products*. Elsevier Ltd.
- Spence, C. (2016). *The Psychological Effects of Food Colors*. Elsevier Ltd.
- Whitney, A. V., Duyn, R. P. V., Casadio, F. (2006). An innovative surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 993–1002.
- Wypych, F.; Carbajal Arízaga, G. G.; Da Costa Gardolinski, J. E. F. (2005). Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283 (1) 130–138.
- Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. (2004). Clay Surfaces - Fundamentals and Applications. In: Hubbard, A. (Ed.). *Interface Science and Technology*. 1, 425–458.