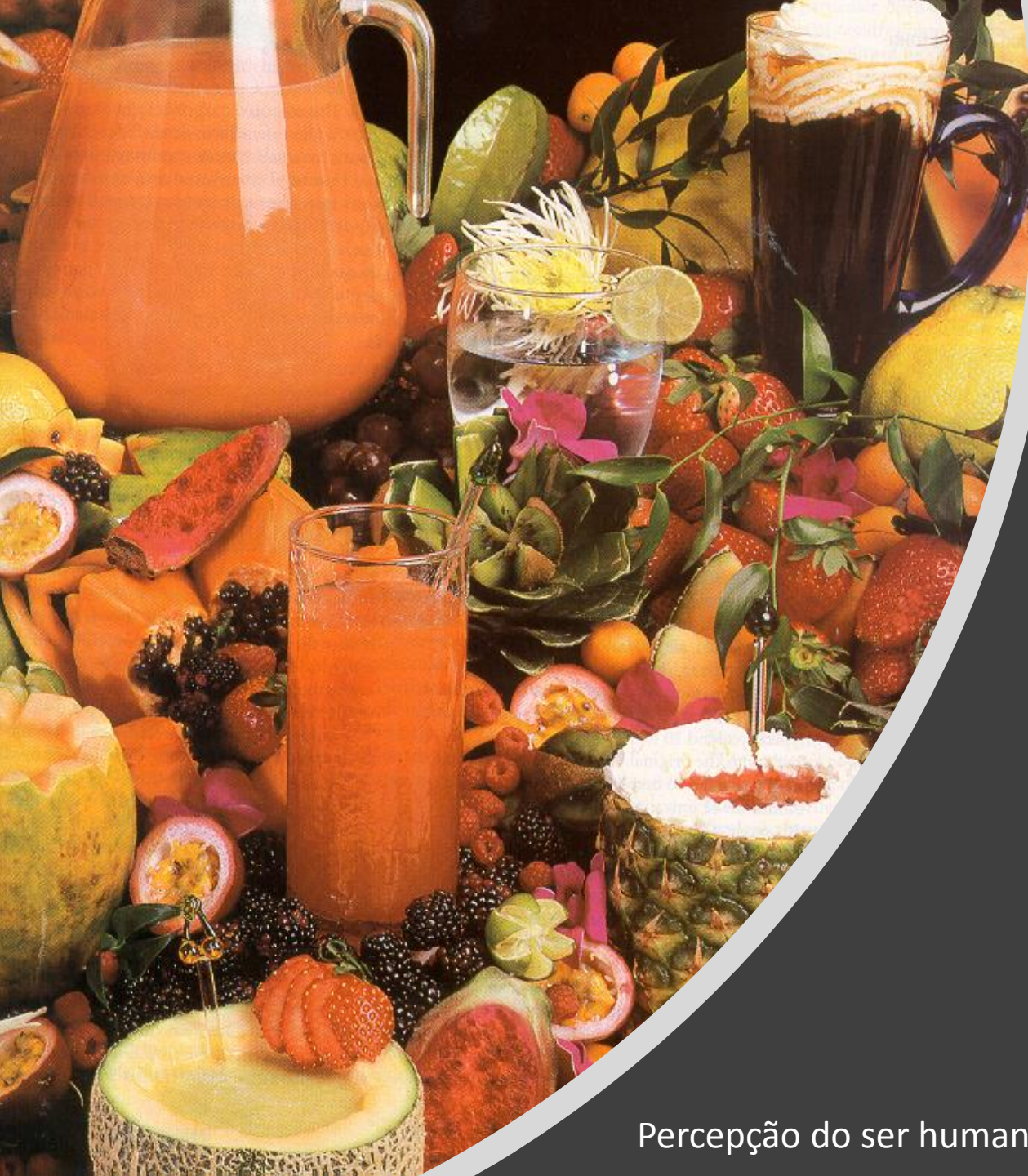




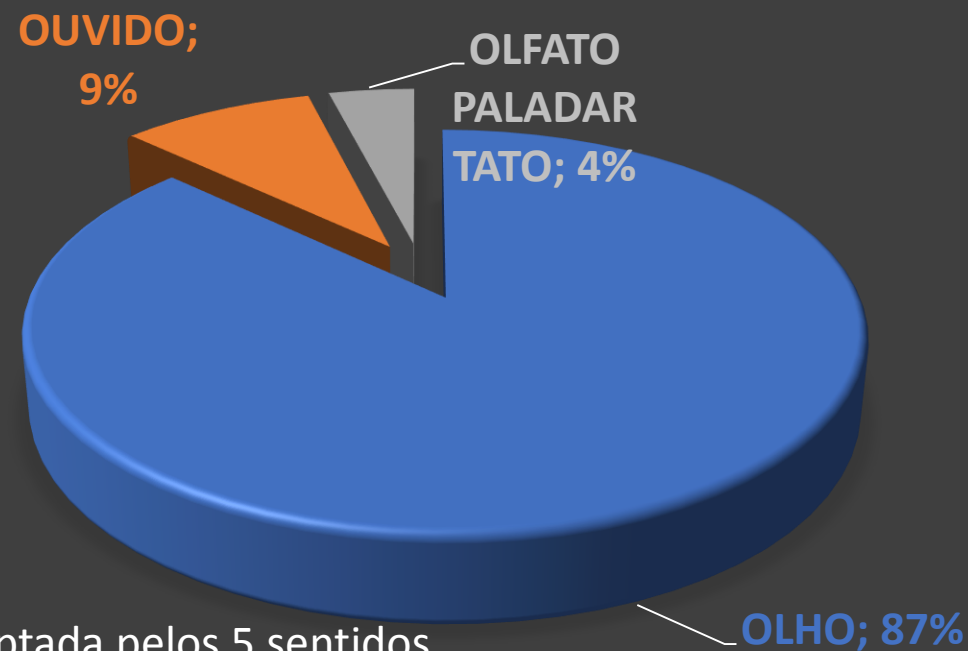
V Fórum de Ensino Superior da Área Química: “A importância da Química na Tecnologia de Alimentos e Bebidas”

Corantes Naturais





Cor nos alimentos



Percepção do ser humano captada pelos 5 sentidos

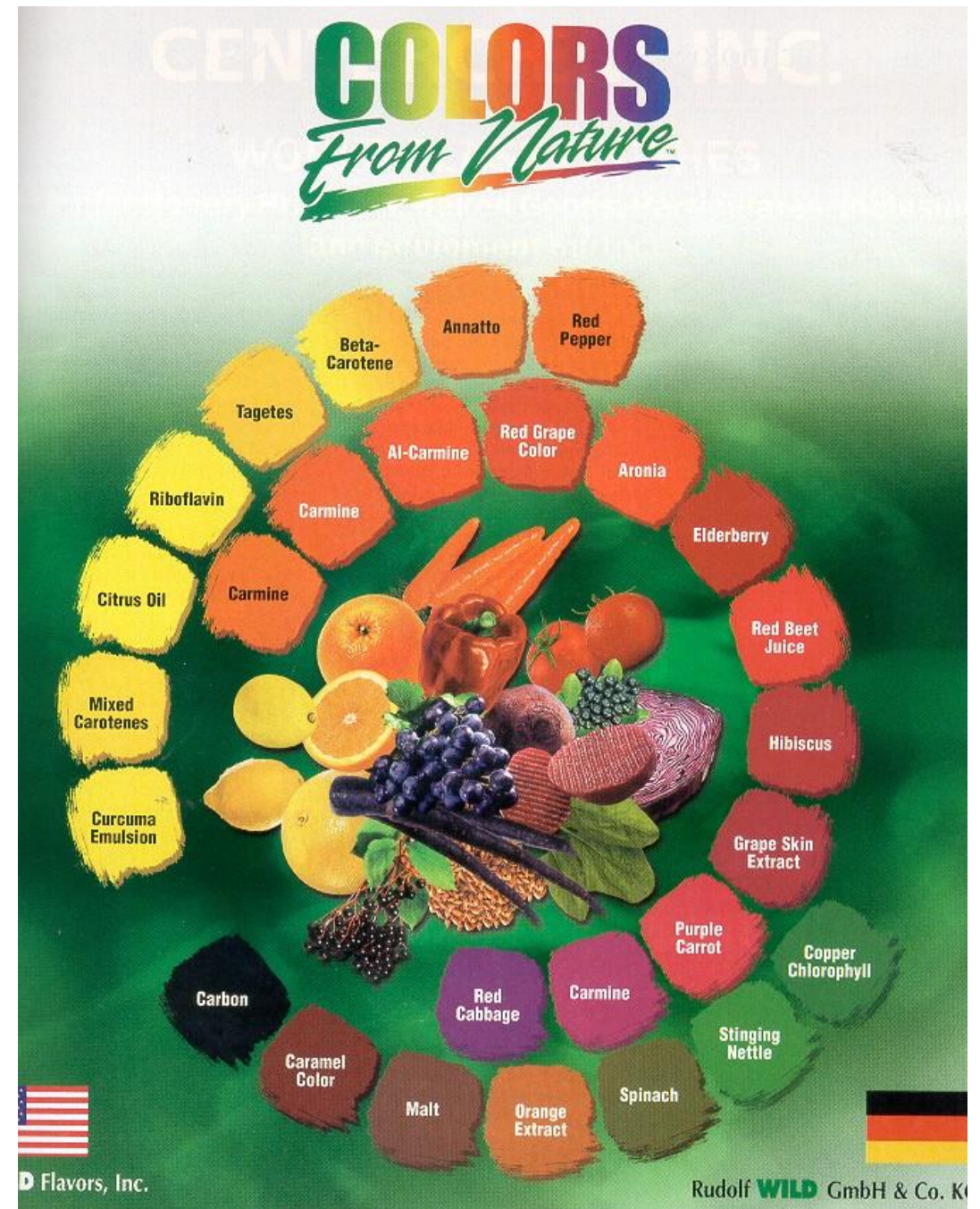
COR e APARÊNCIA DOS ALIMENTOS

- ✓ Cor e aparência afetam o julgamento e percepção de identidade e qualidade do alimento – determinam a aceitação pelo consumidor
- ✓ A cor induz sensação de outras características (aroma, sabor, textura) dos alimentos
- ✓ A aparência do alimento exerce efeito estimulante ou inibidor do apetite
- ✓ A alimentação é necessária para o aporte de energia e nutrientes, mas também é prazerosa e dá satisfação



Cor dos alimentos:

presença de pigmentos naturais, ou adição de corantes.



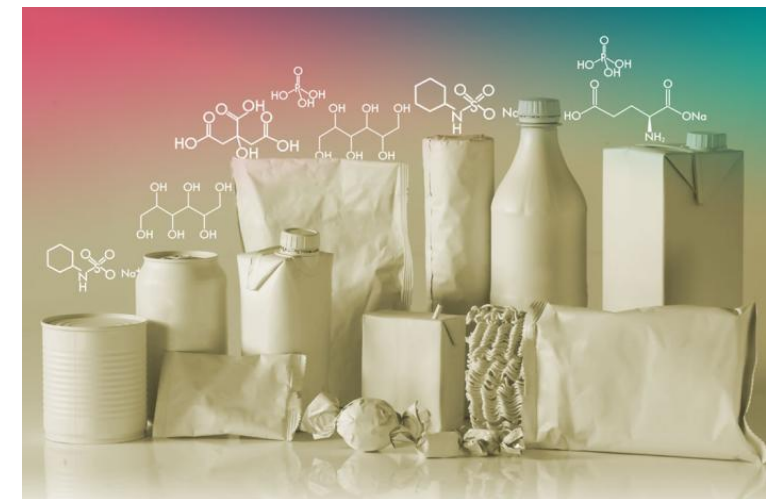
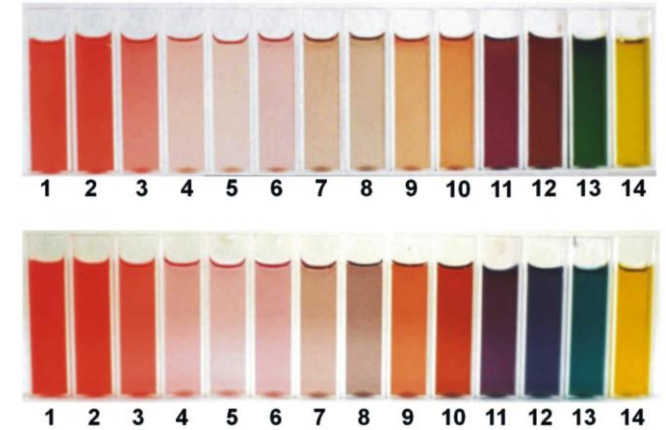
O papel dos corantes em alimentos e bebidas

- ✓ Reforçar as cores originalmente presentes ex. iogurtes, geleias, sorvetes
- ✓ Obter uniformidade de coloração ex. massas, coberturas, sobremesas
- ✓ Repor perda de cor ocorrida no processamento ex. cereja
- ✓ Restaurar a aparência original do alimento ex. sucos
- ✓ Conferir cor a alimentos que costumam ser incolores ex. balas, refrigerantes, bebidas alcóolicas



Aspectos que podem limitar o uso de corantes em alimentos

- ✓ pH do alimento
- ✓ solubilidade do corante
- ✓ qualidade microbiológica do corante
- ✓ composição do alimento
- ✓ condições de processo
- ✓ embalagem do produto
- ✓ estocagem do alimento

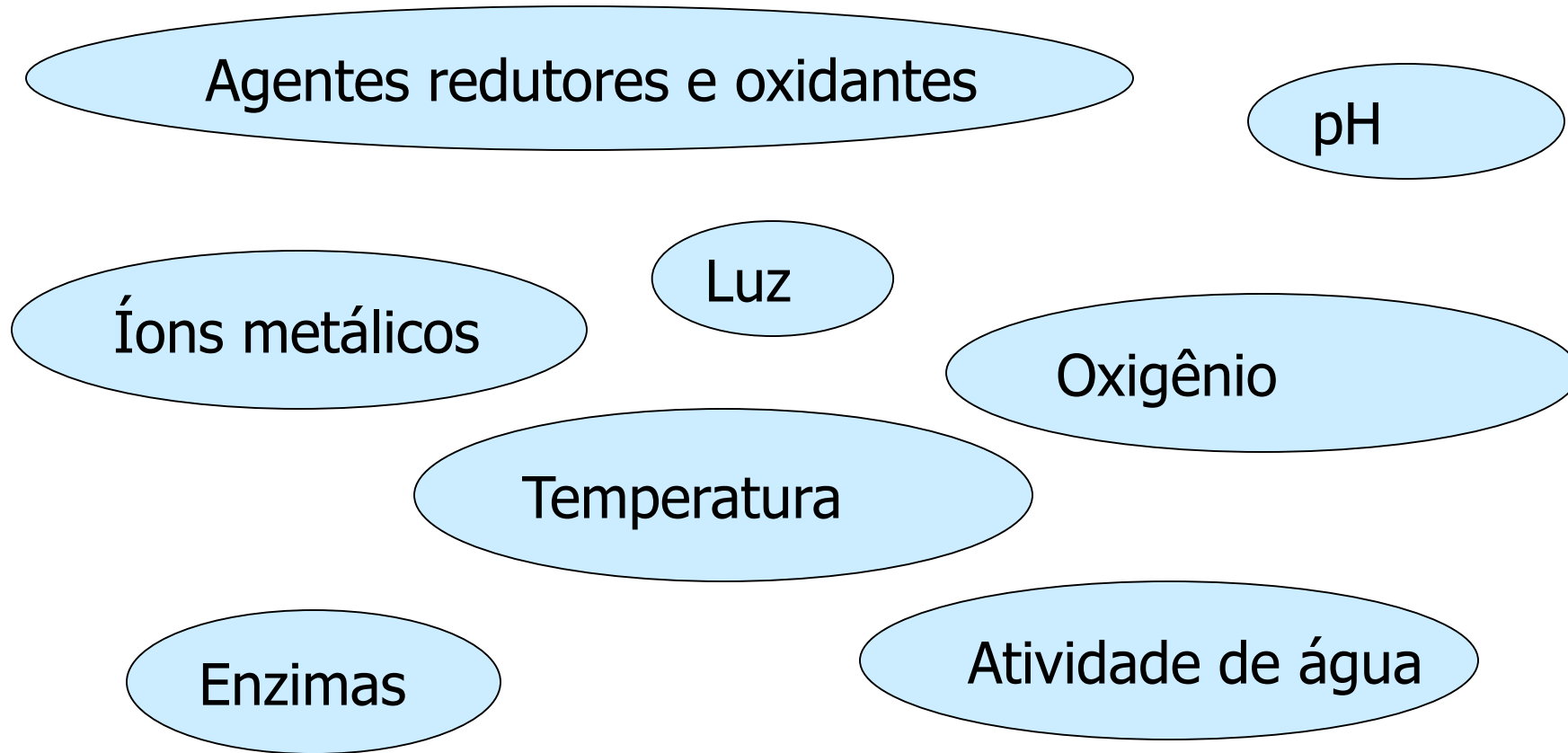


Limitações do uso de corantes naturais x corantes artificiais

- ✓ menor estabilidade (calor, luz, oxigênio, pH) comparado aos corantes sintéticos
- ✓ perdem cor ou alteram tom no processamento e armazenamento
- ✓ menor poder tintorial
- ✓ interação com outros ingredientes do alimento – podem gerar sabores e aromas indesejáveis
- ✓ o custo dos corantes sintéticos muitas vezes é bem menor
- ✓ Dificuldade em alcançar uma ampla gama de cores e tons (especialmente os tons de verde de azul)
- ✓ Dificuldade em manter padrão de uniformidade: variação nos tons de um lote para o outro



Fatores que influenciam a estabilidade do pigmento no processamento e armazenamento





Porém existe uma
tendência de substituir os
corantes sintéticos por
naturais



Fatores que contribuem para aumento do uso de corantes naturais

- ✓ percepção do consumidor
- ✓ maior demanda por ingredientes naturais
- ✓ conferem aspecto natural ao produto
- ✓ associação de consumo de corantes artificiais com hiperatividade em crianças
- ✓ associação de consumo de corantes artificiais com maior incidência de alergenicidade em populações sensíveis
- ✓ associação dos corantes naturais com efeitos benéficos à saúde
- ✓ aproveitar as propriedades funcionais que promovem e beneficiam a saúde além de fornecer COR



Corantes naturais x Alegações de saúde

- ✓ Controle do colesterol: antocianinas, bixina
- ✓ Controle de triglicérides: antocianinas, bixina
- ✓ Melhora da visão: luteína, zeaxantina
- ✓ Capacidade antioxidante: carotenóides, antocianinas
- ✓ Distúrbios cardiovasculares: pigmentos naturais podem reduzir riscos



Aprovação de Corantes



➡ Em alimentos, o corante deve ser aprovado pelos órgãos competentes:

FDA (Food and Drug Administration), EUA

EEC (European Economic Community, Council directive)

ANVISA/MS (Brasil) (*ANVISA, resolução n 44/77 CNNPA, MS*)

➡ No Brasil, os corantes podem ser

- Corante orgânico natural;
- Corante orgânico artificial;
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural;
- Corante inorgânico ou pigmento obtido de substâncias minerais



Corantes naturais permitidos pela legislação brasileira:

*quantidade permitida variável,
conforme o alimento em que é
adicionado

Curcumina

Riboflavina

Cochonilha; ácido carmínico

Urzela; orceína, oreína sulfonada

Clorofila, clorofilina, clorofilina cuprica

Caramelo

Carvão medicinal

Carotenóides:

- alfa, beta, e gama-caroteno

- bixina, norbixina

- capsantina, capsorubina

- licopeno

Xantofilas:

- flavoxantina, luteína

- criptoxantina

- rubixantina

- violaxantina

- Rodoxantina

- cantaxantina

Vermelho de beterraba, betanina

Antocianinas

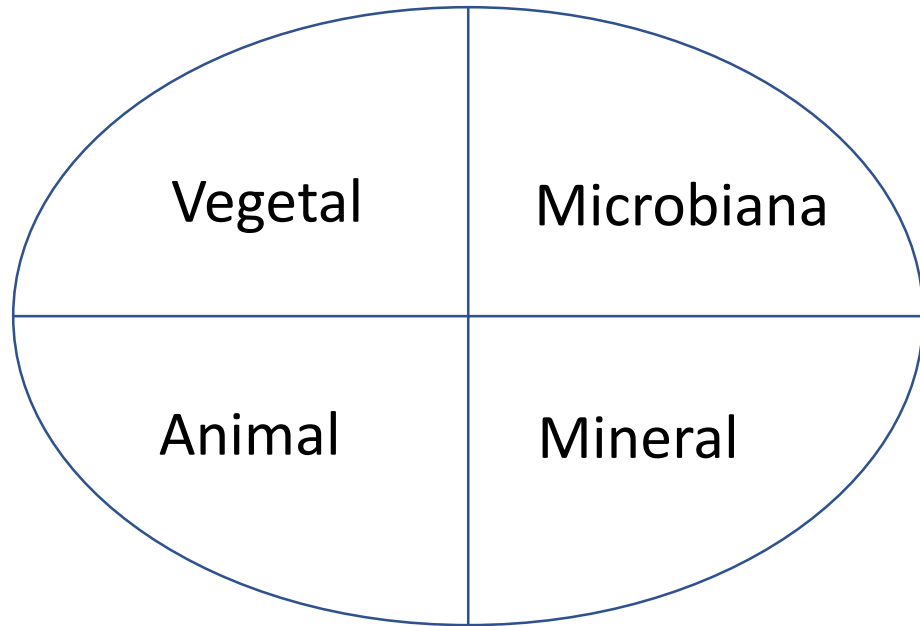
- pelargonidina, cianidina

- peonidina, delphinidina

- petunidina, malvidina

Corantes Naturais - classificação

Fonte

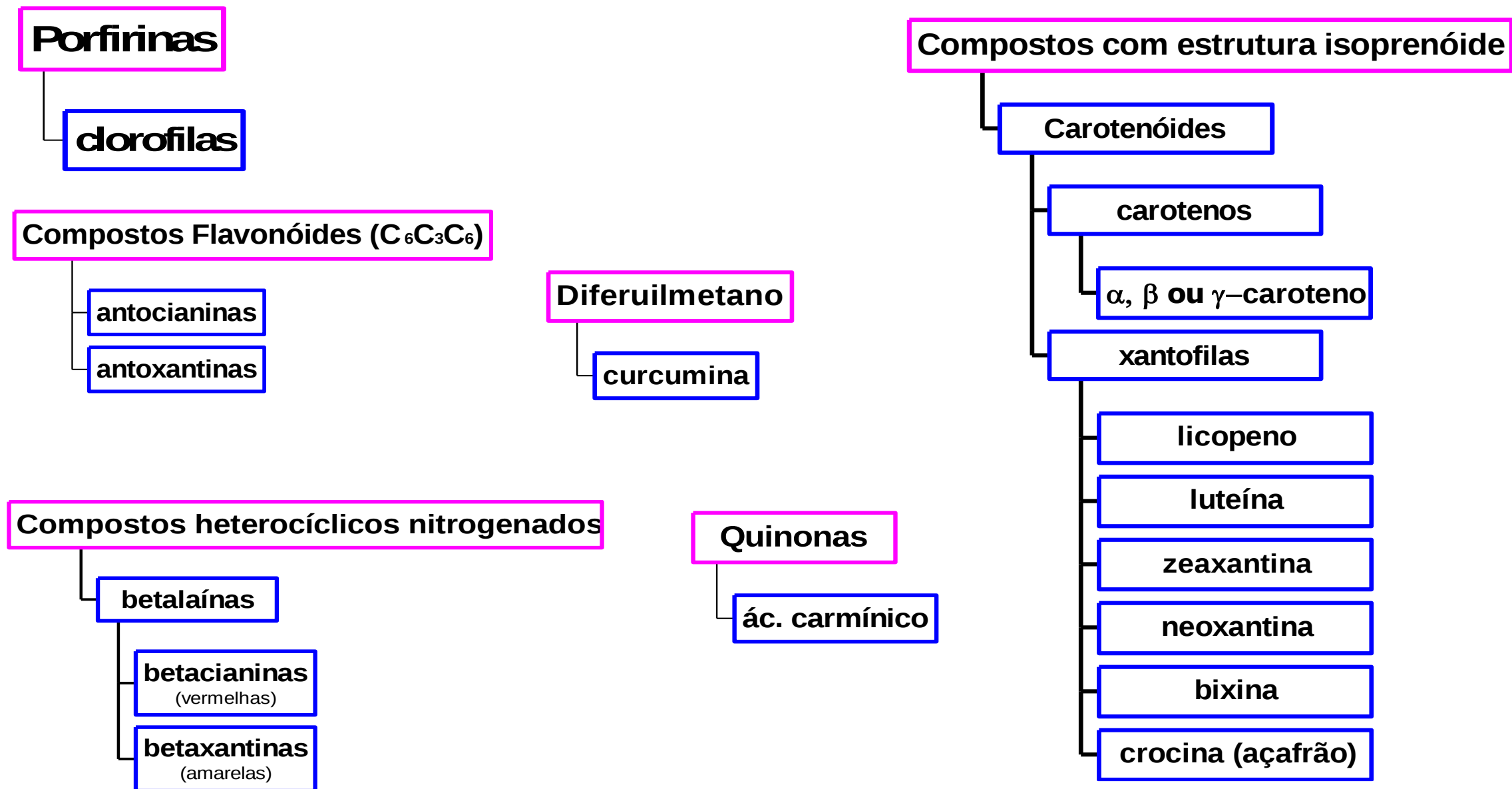


Estruturas químicas

Tonalidade e Aplicação



Corantes naturais- estruturas químicas



Principais corantes naturais

- Antocianinas
 - *beringela, morango, uva açaí, maçã, repolho roxo*
- Carotenóides
 - *cenoura, pimentão vermelho e amarelo, tomate, abóbora, milho*
- Bixina
 - *urucum*
- Licopeno
 - *tomate*
- Carmim
 - *cochonilha*
- Clorofila
 - *folhas, frutos*
- Monascus
 - *Fungos do gênero Monascus*
- Betalaínas
 - *Beterraba*
- Curcumina
 - *açafrão*

CAROTENÓIDES



- Pigmentos lipossolúveis
- Cores variando de amarelo a laranja-avermelhado
- Plantas superiores, bactérias, fungos, leveduras, algas, pássaros e insetos
- Estrutura tetraterpenóide com 40 carbonos
- Classificadas em duas categorias:

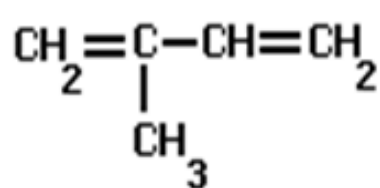
CAROTENOS

XANTOFILAS

Carotenos



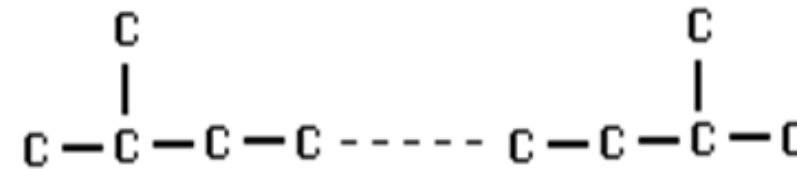
- A estrutura básica consiste de 8 unidades de isopreno ligadas covalentemente entre si, cabeça-cauda ou cauda-cauda, formando uma molécula simétrica de 40 carbonos



isopreno

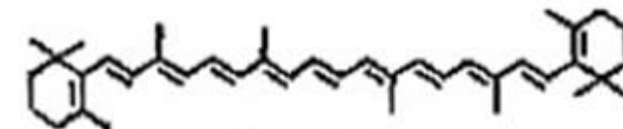


cabeça-cauda

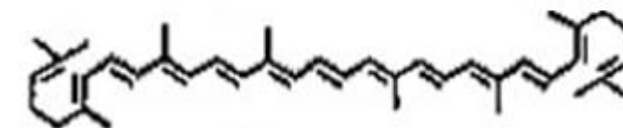


cauda-cauda

- A maioria dos carotenóides possui as extremidades da molécula na forma cíclica
- Estruturas com menor número de carbonos são chamadas de apocarotenos



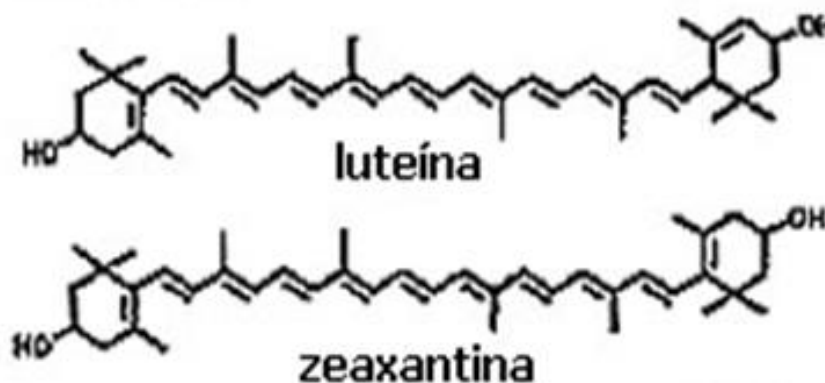
β - caroteno



licopeno

Xantofilas

- Consistem de moléculas de carotenóides contendo oxigênio na forma de hidroxilas, epoxi, aldeídos e cetonas



CAROTENOS

CAROTENÓIDES podem ser:

- Acíclicos
Licopeno
- Monocíclicos
γ-caroteno
- Dicíclicos
β-caroteno
luteína

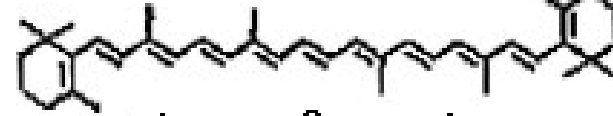


Quanto maior o sistema conjugado mais vermelho

Quanto mais curto mais acromático

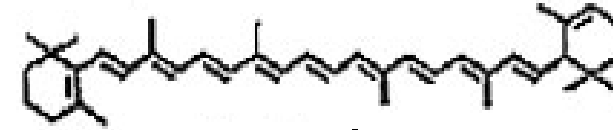
A ciclização também influencia a cor vermelha

anel β-ionona



100

inativa



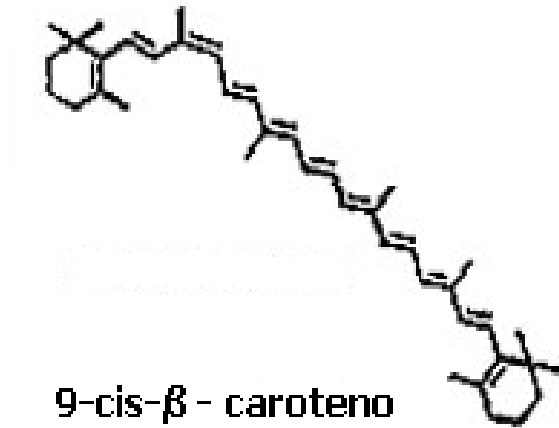
50-54

inativa

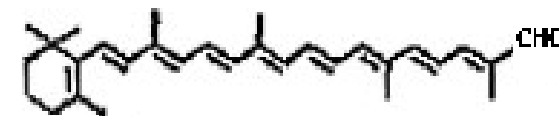


inativo

50-60



37



32-72

XANTOFILAS

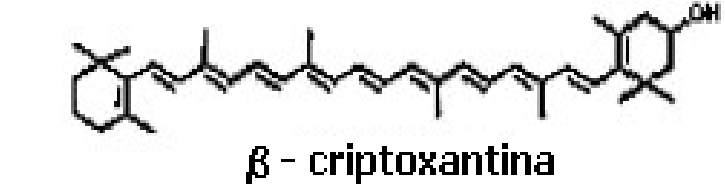
Atividade relativa
pro-vitáminica A (%)



inativa



inativa



50-60



retinal



retinol



ácido retinóico

Biossíntese

- Os carotenóides são sintetizados em plantas superiores, algas, fungos e bactérias.
- Animais não são capazes de sintetizá-los, embora possam modificar a estrutura dos carotenóides que ingerem.

Ocorrência: Frutas, verduras, legumes, raízes

Plantas (carotenóides – proteínas- clorofila)

- **Vegetais folhosos (α e β -caroteno)**
- **Tomate (licopeno)**
- **Cenoura (α e β -caroteno)**
- **Pimenta vermelha (capsantina)**
- **Moranga (β -caroteno)**
- **Abóbora (β -caroteno)**
- **Milho (luteína e zeaxantina)**
- **Óleo de dendê (β -caroteno)**
- **Gema de ovo (xantofilas)**
- **Papaia e mixirica (criptoxantina)**
- **Pimentão (capsantina)**

Propriedades

- Lipofílicas (solúveis em óleo e solventes orgânicos)
- Moderadamente sensível ao calor
- Sensível ao oxigênio (duplas ligações)
- Isomerizam (calor, ácido, luz)
- λ de detecção 430 – 480 nm (amarelo – vermelho)

Atividades biológicas dos carotenóides

- Antioxidante
- Quimiopreventiva (câncer de próstata) lycopeno
- Pró-vitamina A
- Prevenção de doenças crônicas degenerativas
- Prevenção de doenças coronarianas
- Prevenção da degeneração macular zeaxantina, luteína
- Modulação da atividade imunológica em pacientes com HIV

Aplicações

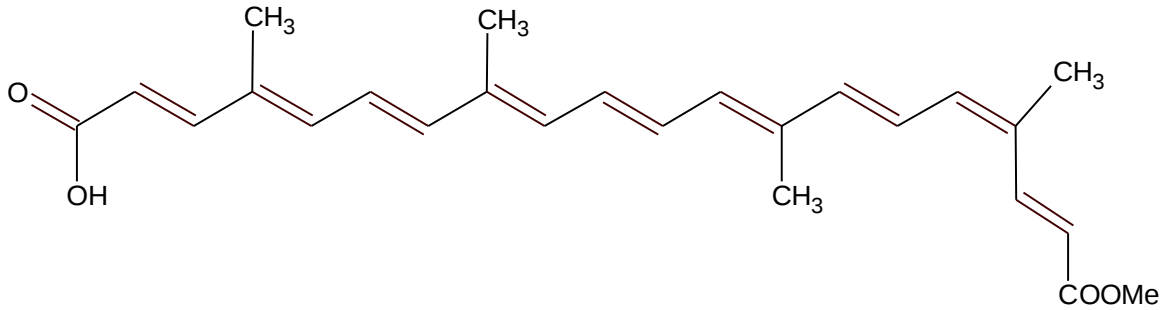
- Manteigas, margarinas e cremes vegetais
- Leite, queijos outros e derivados
- Molhos e condimentos
- Alimentos formulados em pó
- Massas



- Leites aromatizados e/ou gelificados
- Bebidas alcoólicas (aperitivos amargos, batidas, licores, sangria, vinhos compostos e licorosos)
- Sucos e produtos de frutas
- Biscoitos e produtos de confeitaria
- Cereais e derivados



Bixina (urucum, "annatto")



Semente da árvore tropical *Bixa orellana* (América Central e do Sul)

Principal componente é a cis-bixina

Extração a partir da camada externa das sementes com óleo quente ou com solventes orgânicos

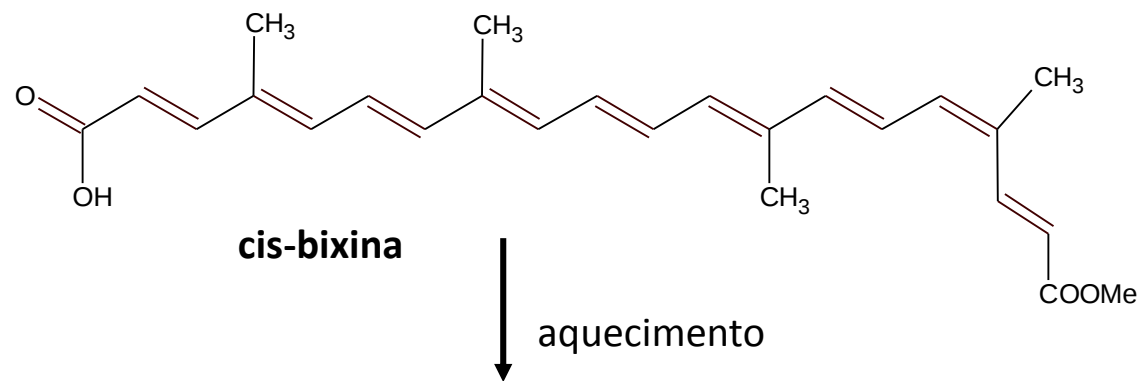
O extrato hidrossolúvel (norbixina) é obtido pela extração com NaOH ou KOH

Aplicação: margarinas, queijos, sorvetes, peixes defumados, produtos de confeitaria, bebidas, bebidas lácteas, snacks, cosméticos

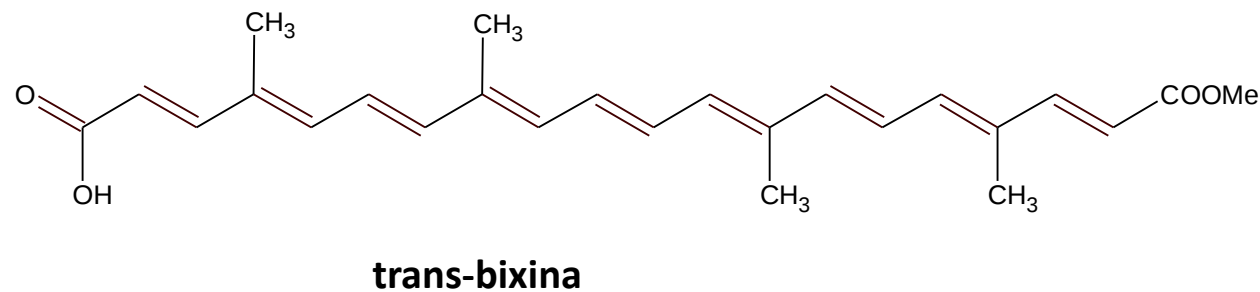


Extração com solvente orgânico

Amarelo- alaranjado

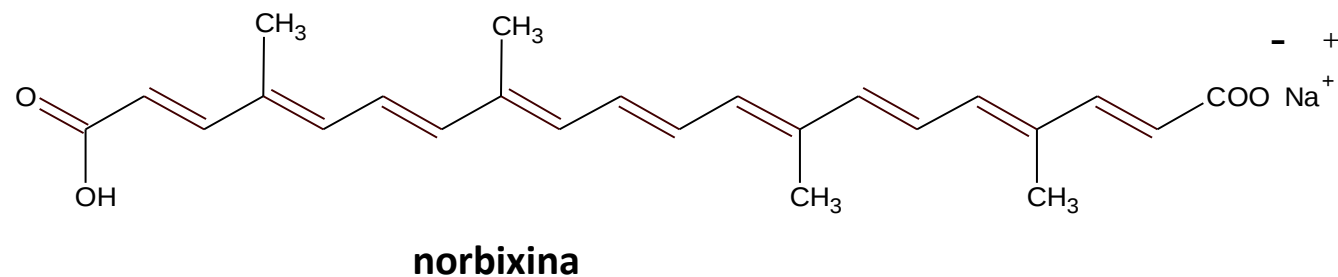


Avermelhado

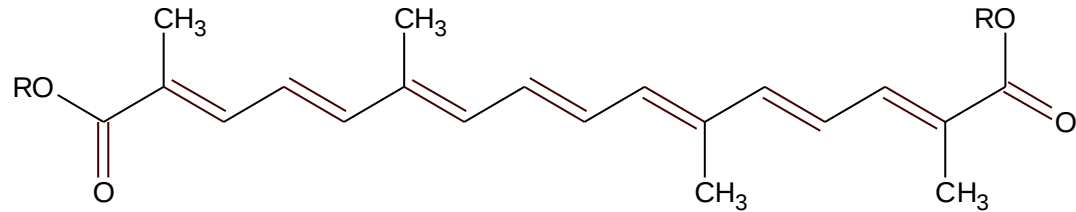


Extração em meio alcalino

Alaranjado



Crocina (açafrão, "saffron")



Crocina, R= gentobiose e Crocetina, R= H



- ✓ Estigma seco do *Crocus sativum* L.
- ✓ O pigmento é o carotenóide crocina, que corresponde à forma glicosilada da crocetina
- ✓ Insolúvel em água, solúvel em soluções alcalinas
- ✓ Possui odor forte e gosto picante, cor amarela
- ✓ Custo muito alto – baixo rendimento

Cúrcuma



X



Açafrão

• Curcumina – “turmeric”

-Rizoma da *Cúrcuma longa* L.

(cúrcuma ou gengibre) dessecado e moído

-Corante amarelo pálido até alaranjado

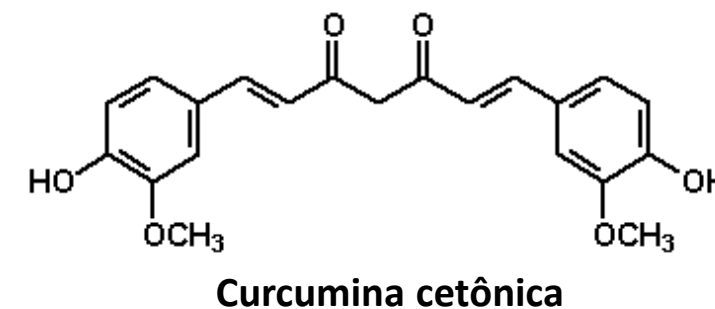
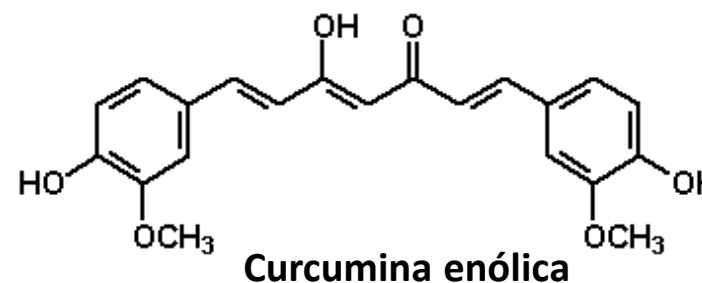
-liposolúveis

-Utilizado como corante e especiaria

-Cheiro forte e sabor picante

-Alta estabilidade ao calor, sensível à luz, oxidação e pH alcalino

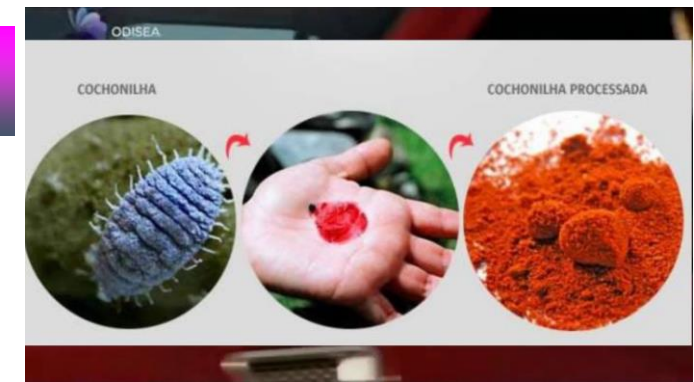
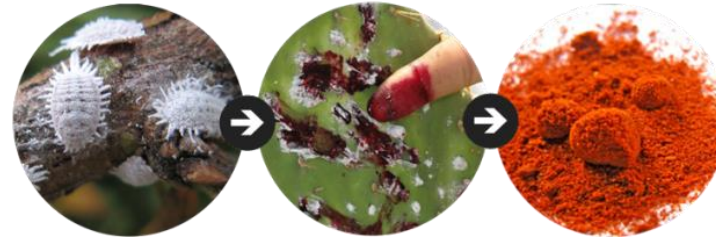
-*Margarinas, produtos de panificação, coberturas, sorvetes
bebidas, molhos, laticínios, cereais*



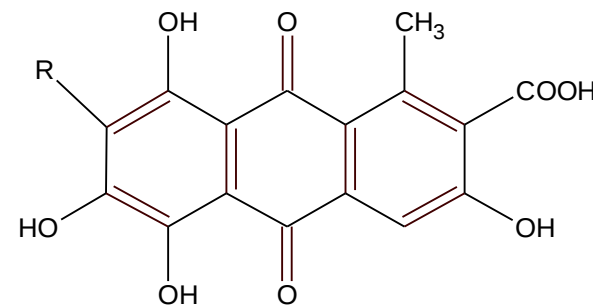
OUTROS PIGMENTOS FENÓLICOS

■ Quinonas

- Antraquinonas
- Ácido carmínico (extrato de cochonilhas fêmeas secas *Dactylopius coccus* Costa)
- Hidrossolúvel
- cor laranja-vermelho em pH ácido e cor violeta em pH alcalino
- Estável a variações de pH, mas precipita em pH inferiores a 3,5
- Estável ao aquecimento, luz e oxigênio e não é descorado pelo sulfito
- Pode quelar metais para formar Carmim – mais estável



cochonilha



ácido carmínico

bebidas, produtos de panificação, laticínios, geleias, confeitos

Limitação:

- Preconceito do consumidor por ser extrato de inseto
- Potencial de alergenicidade associada à proteína do inseto
- Custo relativamente alto

- **Betalaínas:** derivados heterocíclicos com **nitrogênio**

- Beterraba (*Beta vulgaris*) , primavera e alguns cogumelos

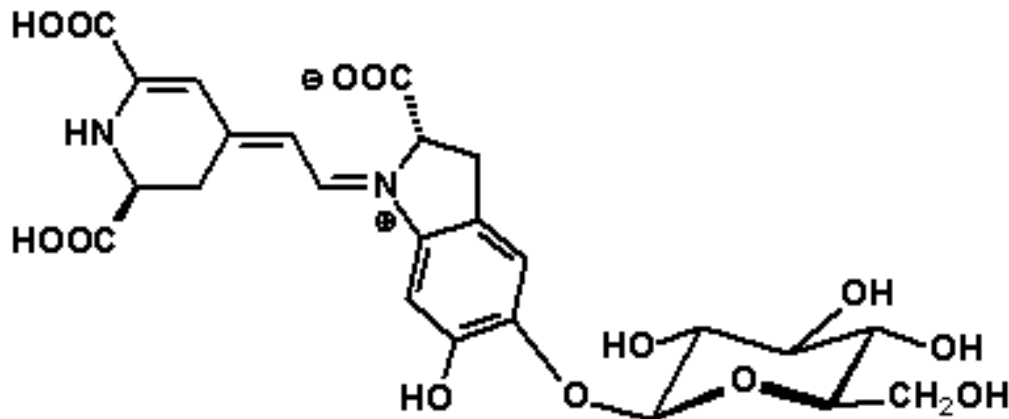
- hidrossolúveis

- Betacianinas (vermelhas) ~ 540 nm

- (derivados do ácido betalâmico condensados com ciclo dopa e açúcares)

- Betaxantinas (amarelas) ~ 480 nm

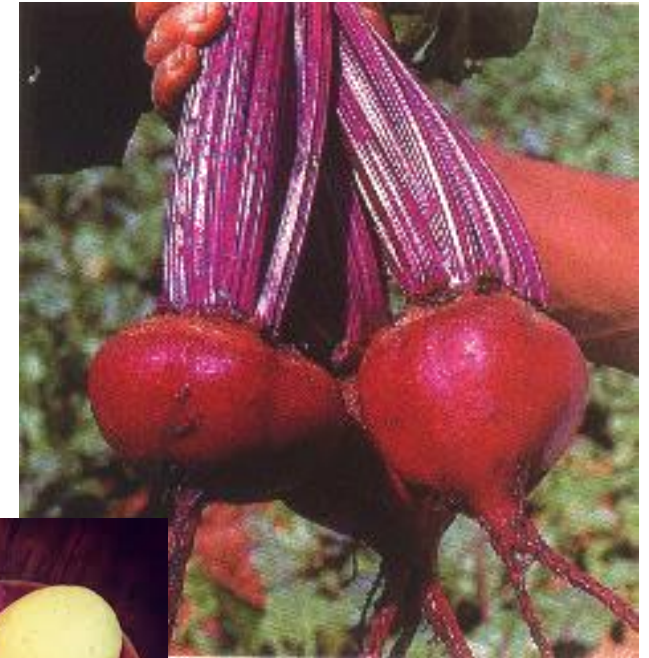
- (ácido betalâmico condensados com aminas)



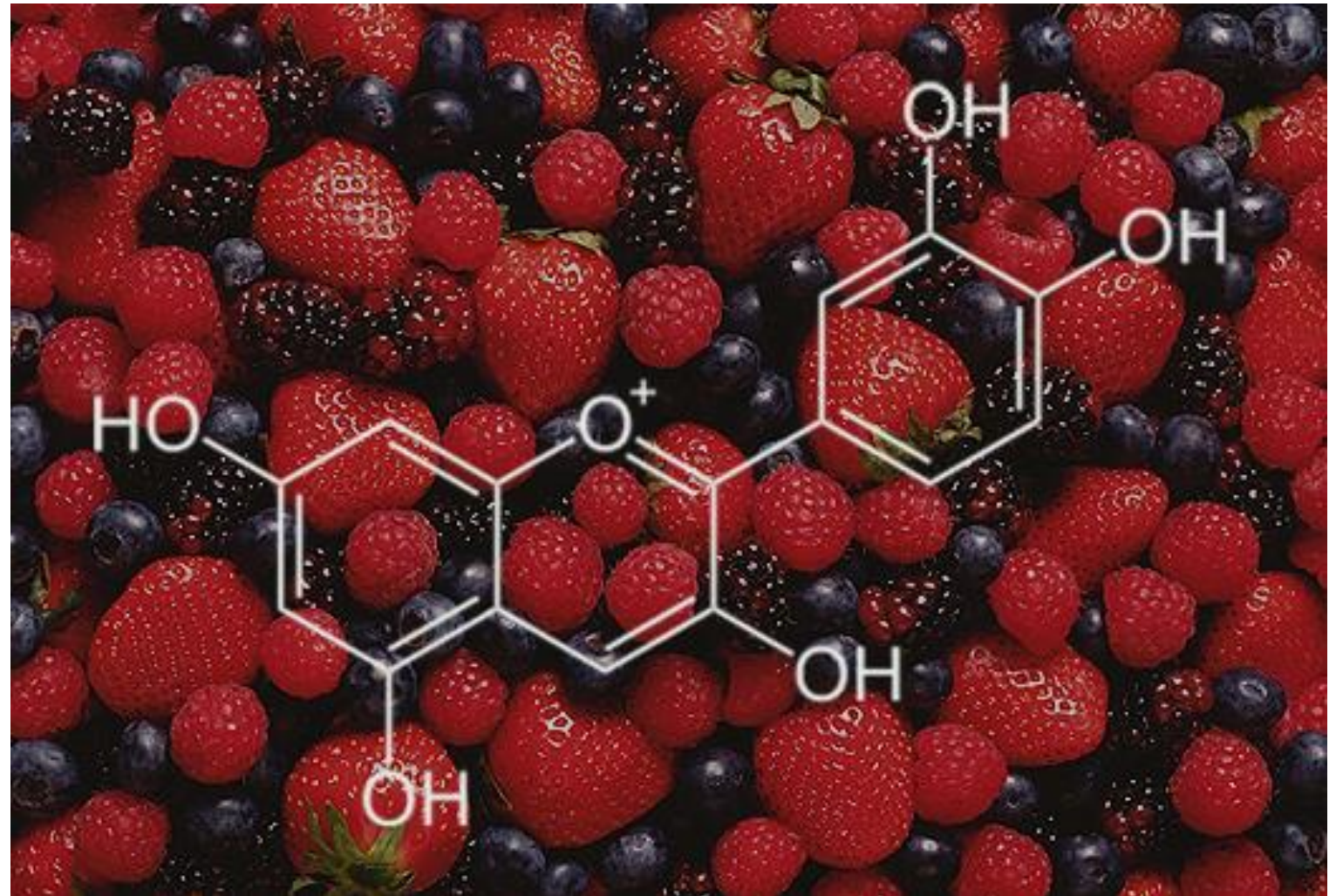
Betanina – principal pigmento da beterraba

pH 4 e 6 – maior estabilidade – usado em iogurtes, sorvetes, massas

Temperaturas elevadas, luz e oxigênio degradam o pigmento



Antocianinas:



Antocianinas:

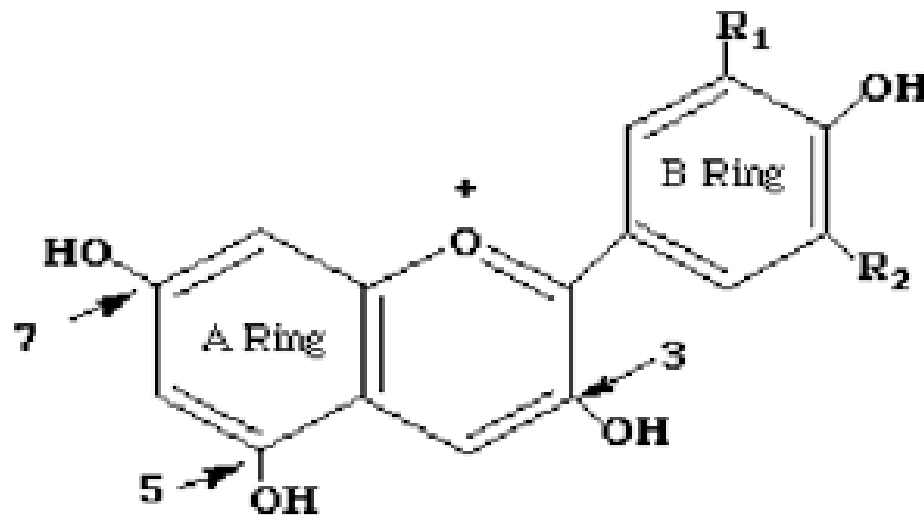
- Compostos fenólicos
- Pigmentos hidrossolúveis
- Cores de vermelho vivo até azul
- Flores, frutos, demais plantas superiores
- Baixa estabilidade, sensível à luz, calor, oxigênio e pH



Antocianinas: Derivados flavonóides, estrutura básica $C_6C_3C_6$

Na natureza estão ligadas à açúcar e podem estar aciladas à ácidos aromáticos e alifáticos, que dão estabilidade à antocianina.

Antocianinas – glicosídeos de antocianidinas



R_1 ou $R_2 = H, OH$ e OCH_3

Substituições nas posições **3**, 5 e 7:

Açúcares: glicose

galactose

arabinose

ramnose

di ou trissacarídeos

Ácidos alifáticos e aromáticos

caféico

cumárico

sinápico

malônico

málico

succínico

acético

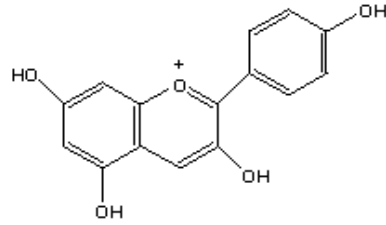
- 6 agliconas (antocianidinas) são as mais abundantes
- Encontradas em frutas e vegetais
- Diferem no grau de hidroxilação (OH) e metoxilação (OCH₃)



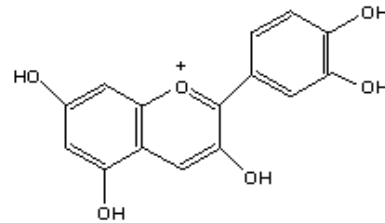
Estrutura do cátion flavilium	Estrutura anel B	Nome	Glicosídeo encontrado em
		Pelargonidina	Morango, amora preta, bananeira
		Cianidina	Jabuticaba, figo, cereja, uva, cacau, ameixa, jambolão
		Delphinidina	Berinjela, romã e maracujá
		Malvidina	Uva, feijão
		Peonidina	Uva, cereja
		Petunidina	Frutas diversas

Antocianinas mais comuns nos alimentos

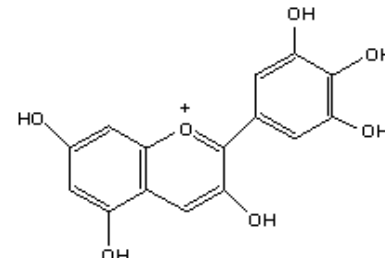
vermelho



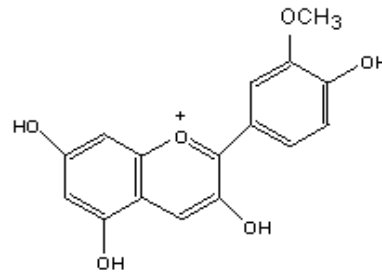
pelargonidina
 $\lambda_{\text{máx}} = 520\text{nm}$



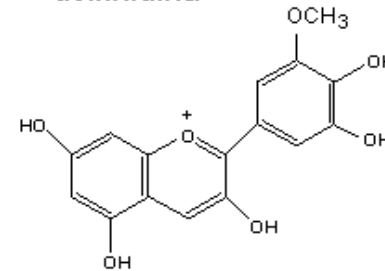
cianidina



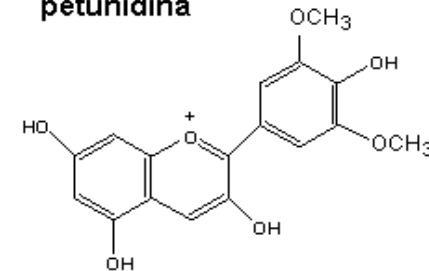
delfinidina



peonidina



petunidina

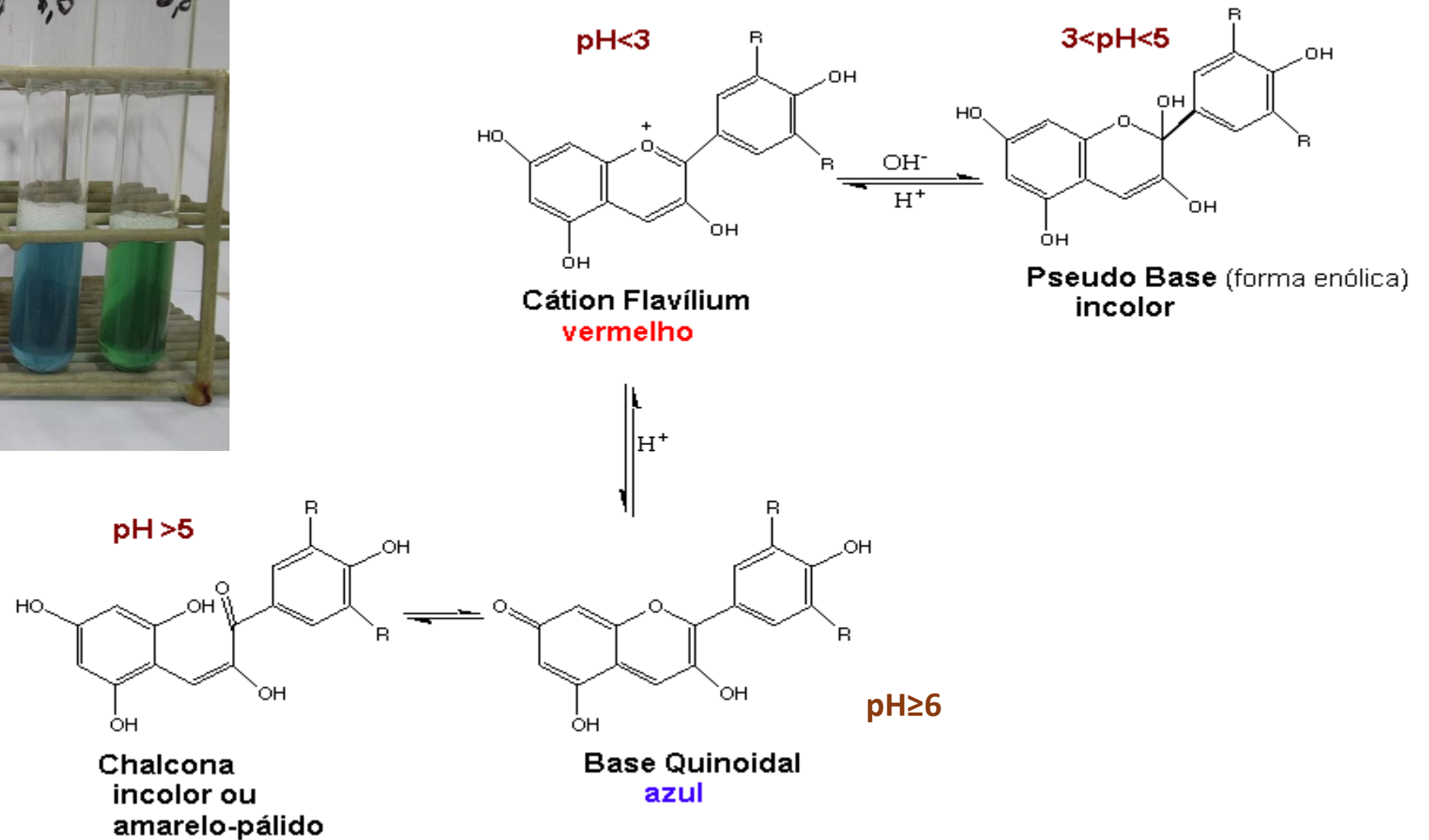
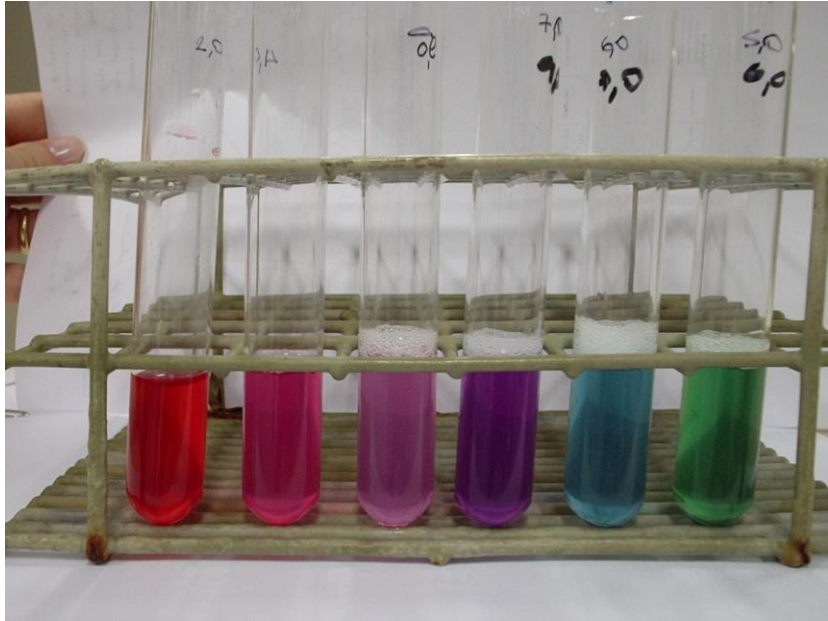


$\lambda_{\text{máx}} = 542\text{nm}$ **malvidina**

azul

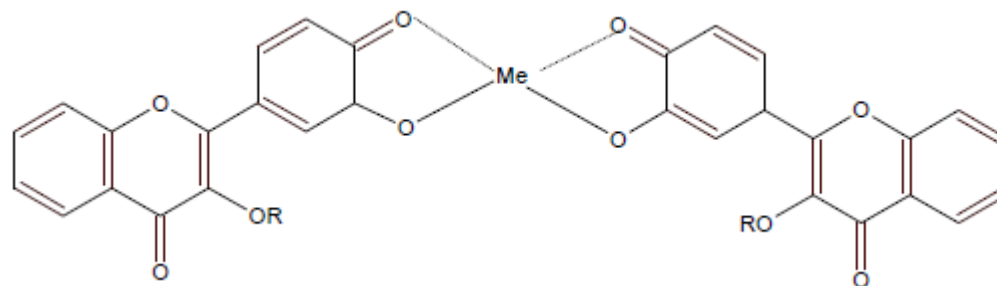
Deslocamento
Efeito batocrômico

Reações de equilíbrio



Fatores que afetam a estabilidade e a cor das antocianinas

- Substituição na molécula (carboidratos, ácidos, hidroxilas, metoxilas, etc.) define a tonalidade da antocianina
- Condições exógenas (pH, luz, temperatura, presença de oxigênio)
- Concentração do pigmento e presença de substâncias que reagem reversível ou irreversivelmente (co-pigmentação)
- A forma deglicosilada é instável
- Reação com sulfito em alta concentração causa descoloração (ex. cerejas marrasquino)
- Complexação com metais polivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+}) comum em flores – cor azul



Co-pigmentação

- A co-pigmentação de antocianinas com flavonóides, alcalóides, aminoácidos, nucleotídeos e metais estabiliza e aumenta a diversidade de tonalidades
- Deslocamento do λ_{max} e aumento da intensidade da absorbância
- A reação de antocianinas entre si é considerada co-pigmentação
- São mais estáveis durante o processamento e armazenamento (a presença dos flavonóides taninos em vinhos tintos estabiliza a cor)
- Condensação com pectinas e amidos aumenta estabilidade das antocianinas (aumenta potencial como corantes)

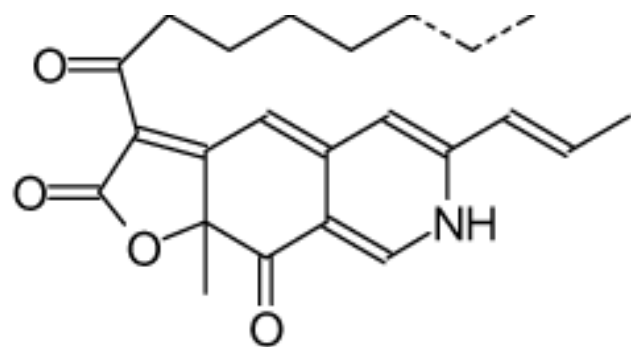
Atividade biológica das antocianinas

- Atividade antioxidante e previne a lipoperoxidação
- Atividade anti-inflamatória
- Anticonvulsivante
- Reduz teor de colesterol sérico
- Reduz teor de lipídeos séricos
- Quimioprotetor
- Paradoxo francês (diminui risco de doenças coronarianas)



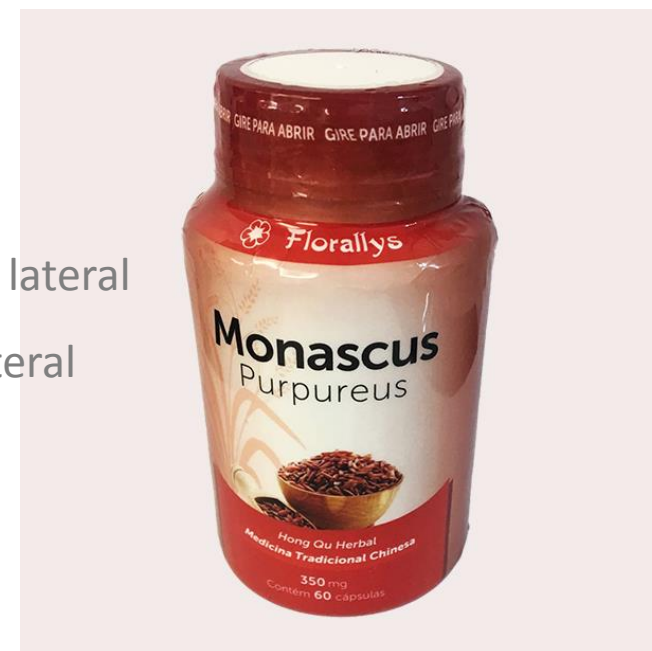
Monascus

- Produtos da fermentação do arroz com levedura *Monascus* spp.
- Solúveis em etanol e pouco solúveis em água
- Cor varia de amarelo laranja-vermelho
- Usado no Japão, não foi ainda aprovado nos EUA



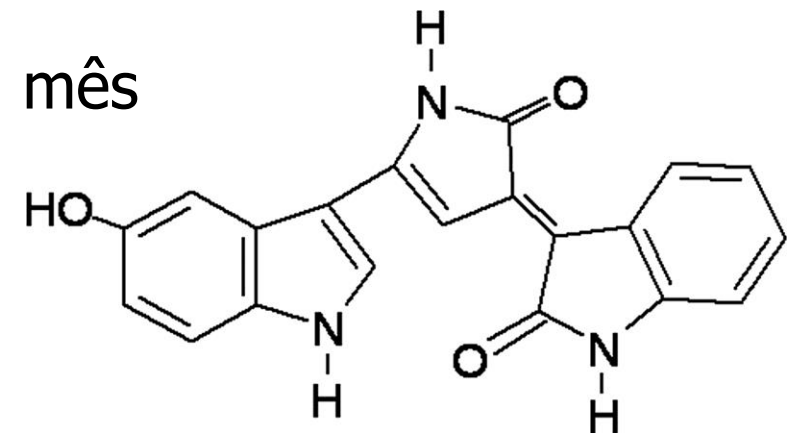
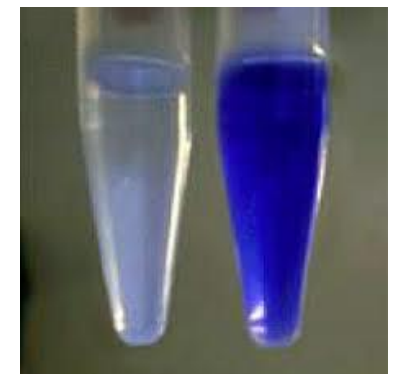
Monascorubramine 7C cadeia lateral

Rubropunctatine 5C cadeia lateral



Violaceína

- Pigmento de cor púrpura produzido por *Chromobacterium violaceum*
- hidrossolúvel
- Estável em ampla faixa de pH 1-11
- Foi descoberto recentemente – sua aprovação como uso em alimentos ainda necessita de testes de avaliação de segurança para aprovação regulatória
- Em iogurte e gel de ágar foi estável por mais de 1 mês armazenado à 4°C



PIGMENTOS DE COR AZUL



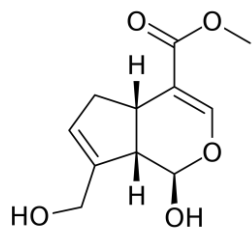
Antocianinas em alto pH – repolho e batata roxa pH 8

Antocianinas de *Clitoria ternata*
pH 5 a 7

Iridóides de gardênia –

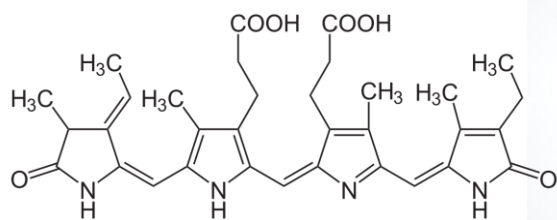
Genipina é incolor

Quando condensa com aminoácidos resulta em cor azul

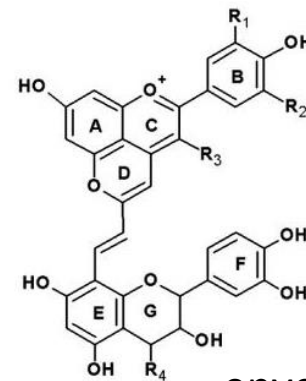
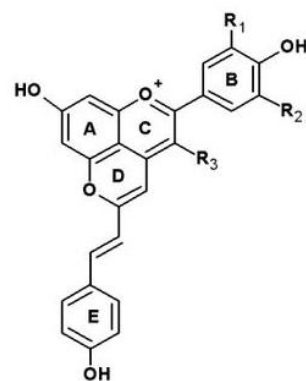


Genipina

Spirulina – Ficocianina de
Arthrospira platensis
Cor azul brilhante



Phycocyanin



Comelinina – flores asiáticas

Estável $\text{pH} \geq 2,4$

Encapsulação melhora estabilidade

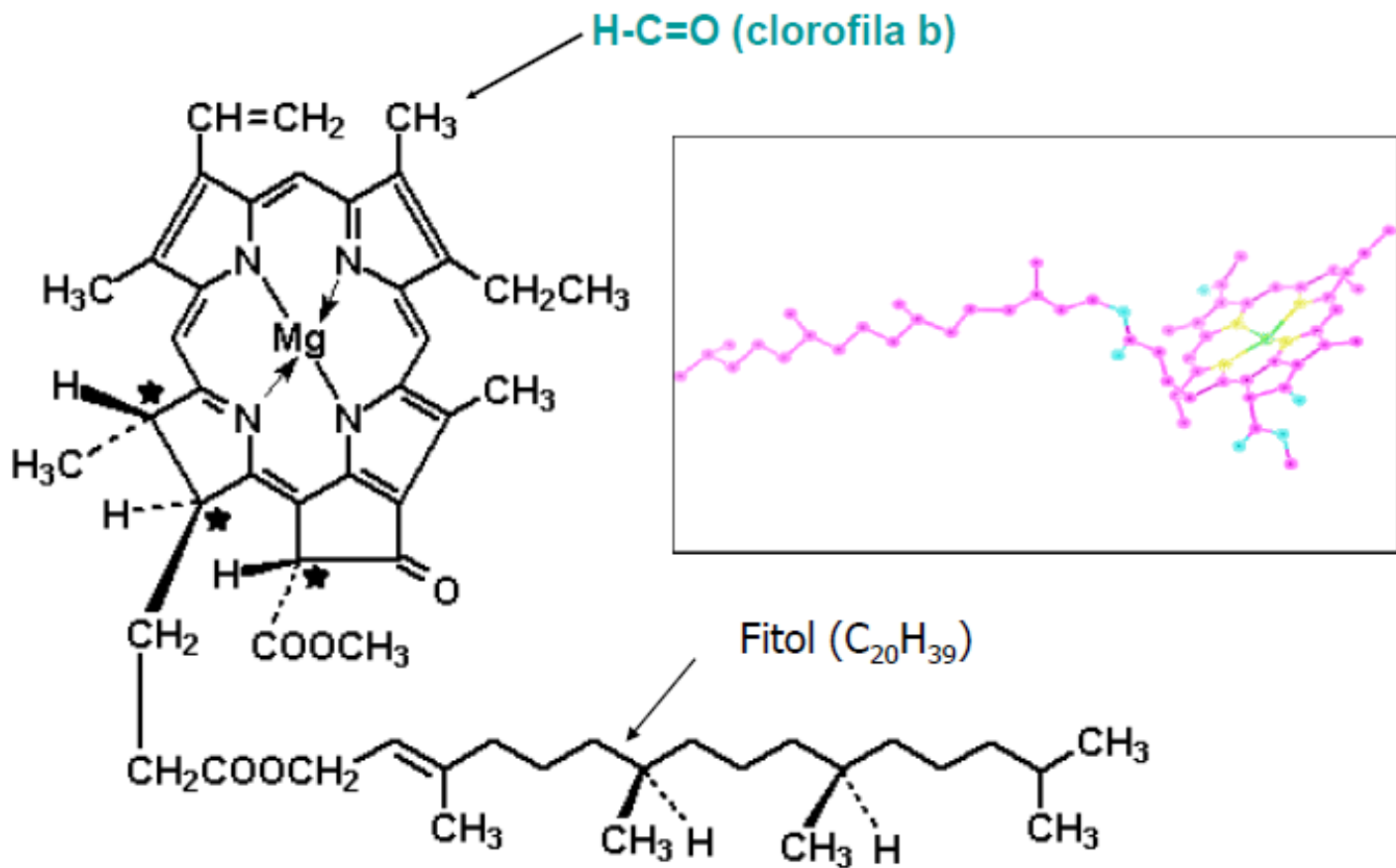


Dímeros de piranoantocianinas ou

 **Portisinas** – formadas naturalmente no envelhecimento de vinhos tintos do Porto

CLOROFILAS: quatro anéis pirrólicos ligados por pontes metilênicas e contendo um átomo de magnésio central

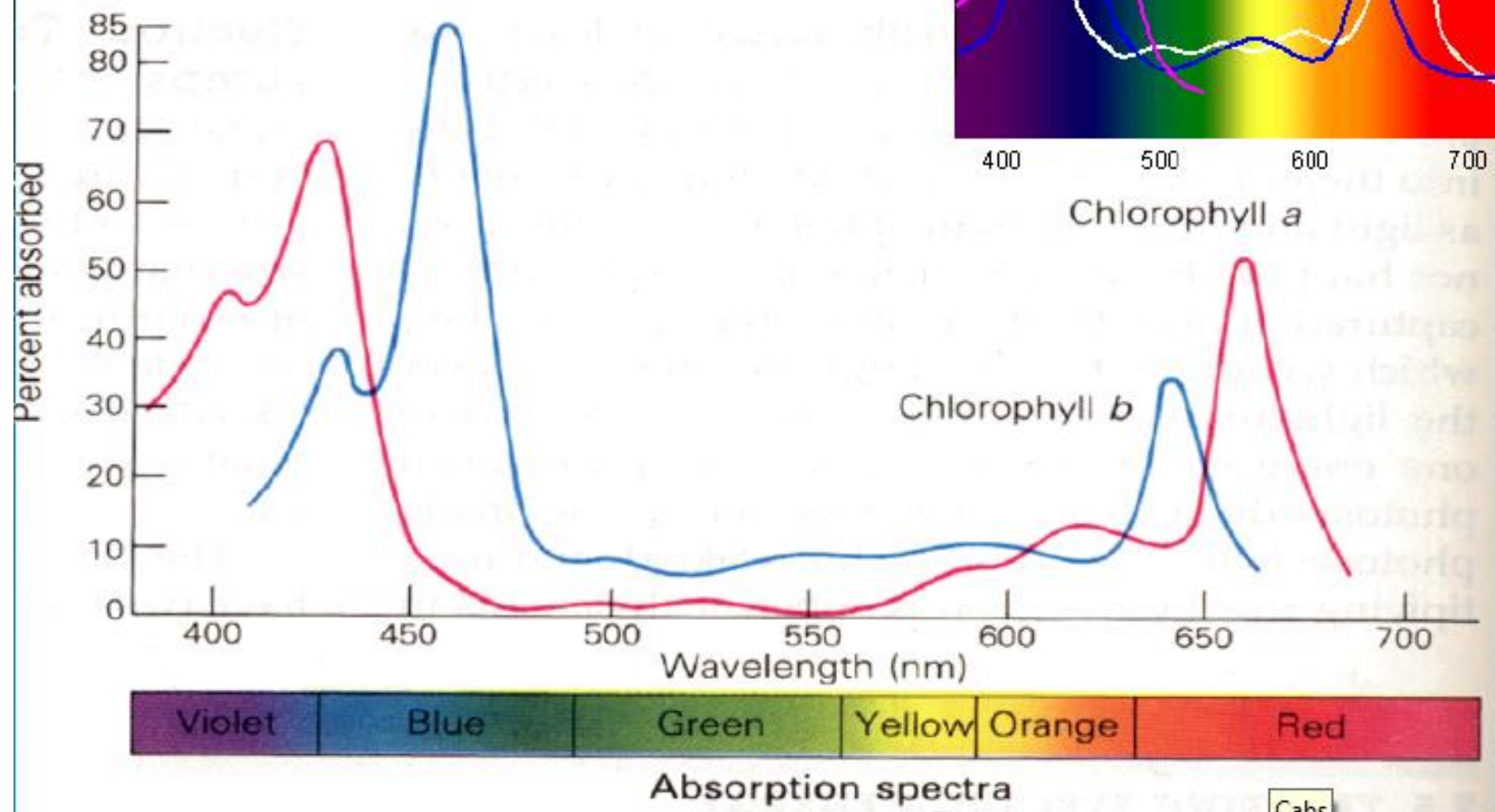
Estruturas: clorofilas *a* e *b*



- Folhas de plantas superiores, algas e bactérias
- relacionada à fotossíntese
- altamente instável
- perde a cor muito fácil
- É solúvel em óleo mas também é comercializada na forma hidrossolúvel

Espectro de absorção

(fonte: www.mbari.org/staff/ryjo/cosmos/Cabs.html)



Degradação da clorofila

Vegetais senescentes

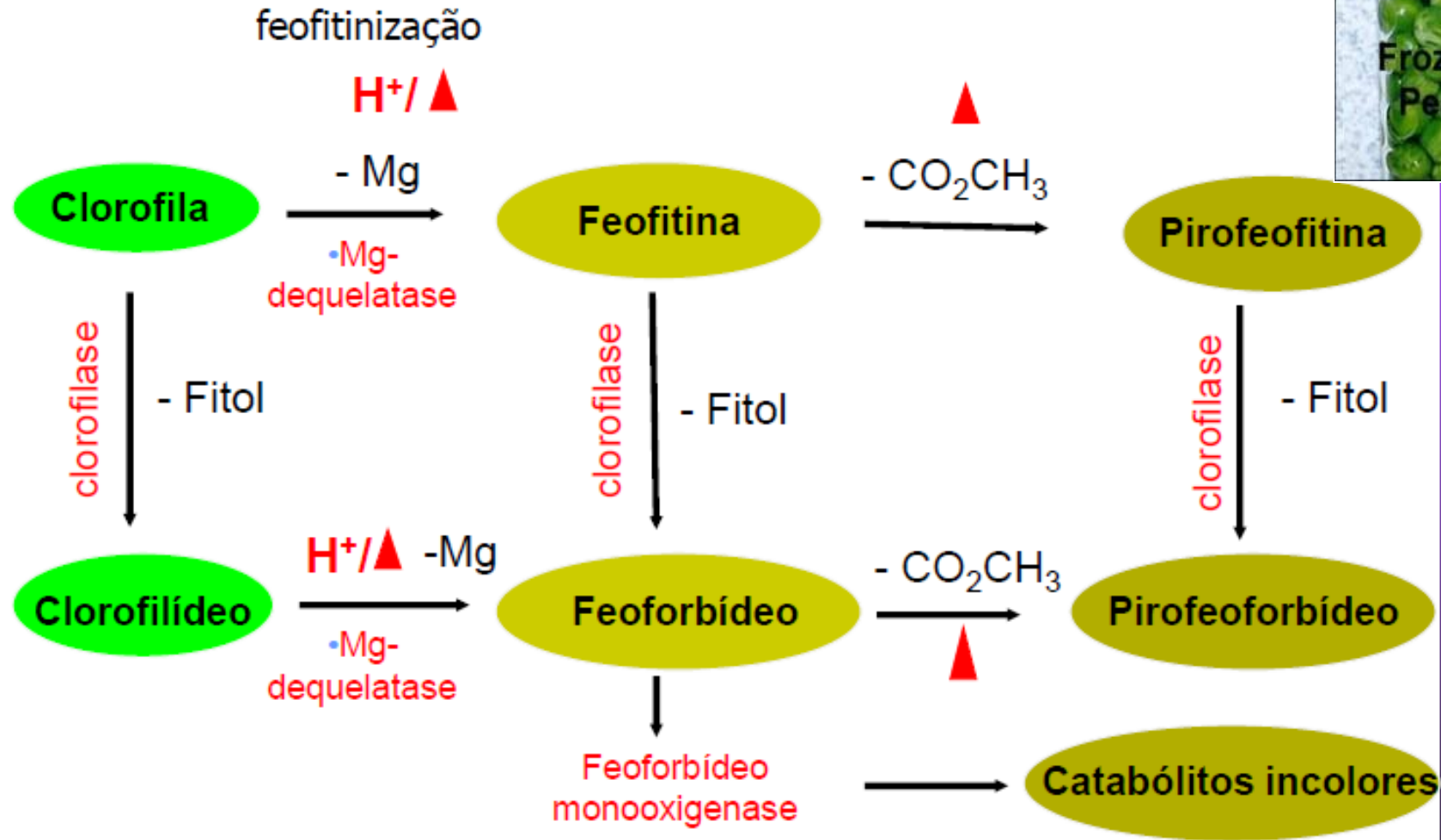
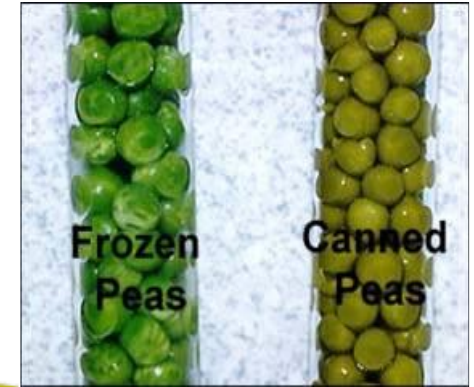


Durante o processamento e estocagem dos alimentos

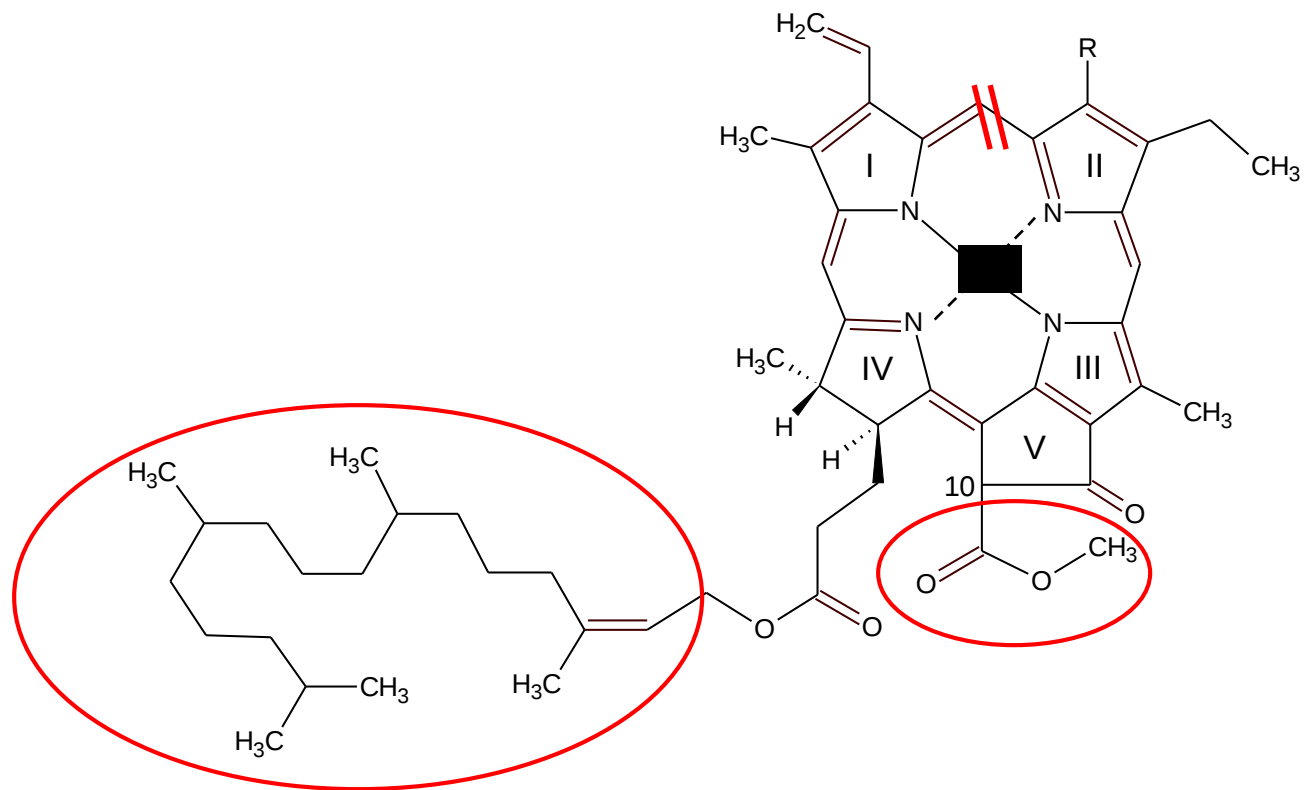


Após a ingestão por animais e humanos

Reações de degradação químicas e enzimáticas



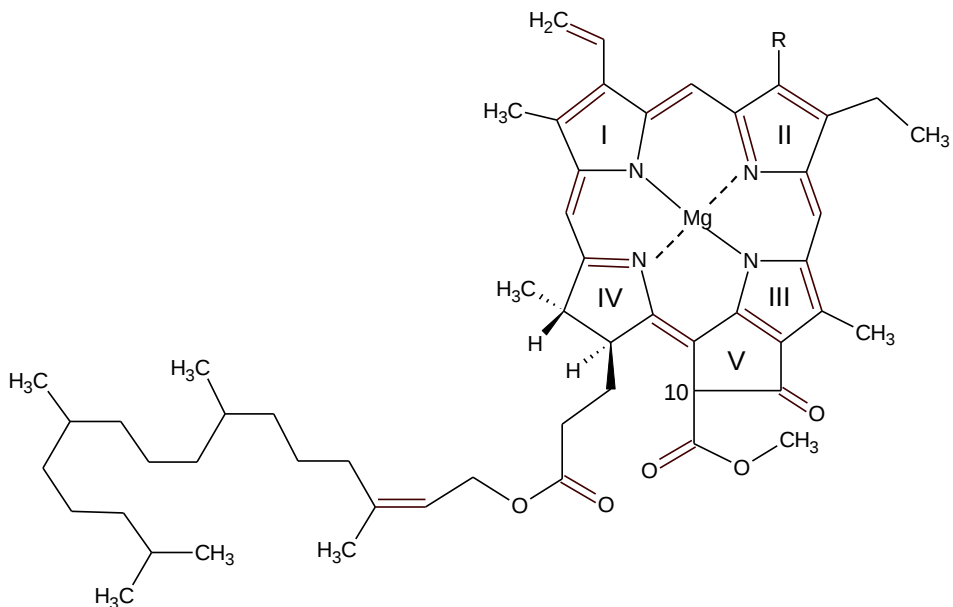
Esquema geral das transformações



Clorofila a: $R = \text{CH}_3$

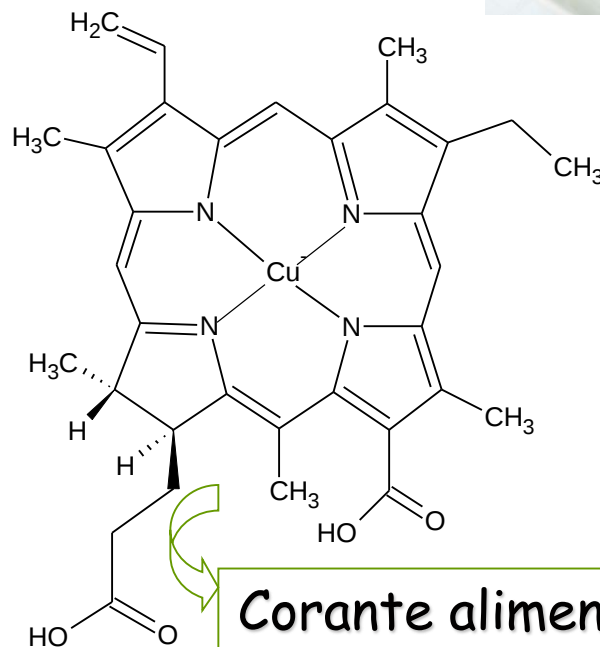
Clorofila b: $R = \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$

CLOROFILA



Clorofila a: R = CH₃
 Clorofila b: R - C $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$

CLOROFILINA CÚPRICA



Corante alimentar



Clorofila natural

Mg

Presença do fitol

↪ Lipossolúvel

Instável

Clorofilina cúprica

Cu

Ausência do fitol

↪ Hidrossolúvel

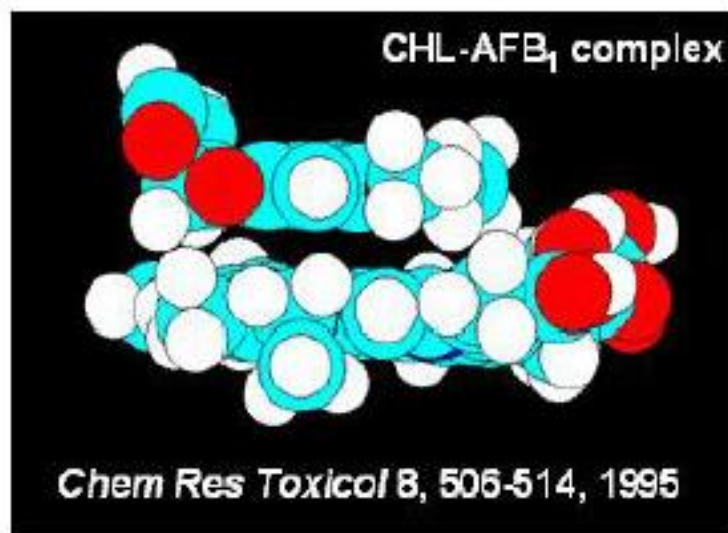
Estável

Ex. balas, gomas de mascar, molhos, iogurtes, sorvetes, sucos, massas, pickles, geléia de menta, bebidas, etc



Efeitos benéficos à saúde

- Pró ou antioxidante
- Prevenção de doenças coronarianas
- Prevenção de câncer de intestino



Modelo de interação da
clorofilina com aflatoxina B1



Desafios:

- Reproduzir nos alimentos a profusão de cores da natureza
- Criar condições certas para:
 - expressar as cores
 - mantê-las estáveis nos produtos durante o shelf-life para que permaneçam atraentes ao consumidor.
- Novas fontes
- Novas tecnologias
- Novas e ampla variedade de cores e tons
- Com maior estabilidade nas matrizes alimentícias
- Se inspirar nos mecanismos que ocorrem nos sistemas naturais
- Aproveitar as propriedades funcionais benéficas à saúde além de fornecer COR

- **Garantia de segurança**
- Contaminação microbiológica
- Teor de metais pesados
- Teor de pesticidas
- Teor de solventes residuais
- Adulteração

Colors from Around the World

Colorant	INS#	pH	Pantone®
FD&C Red #40 (Allura Red)	129	2-8	1797
Amaranth*	123	2-8	7433
Black Carrot	163	3	1945
Carmine	120	3	7425
Carmoisine*	122	2-8	200
Cochineal Extract / Carminic Acid	120	7	225
Beet	162	4-7	674
Elderberry Juice	163	5	237
FD&C Red #3 (Erythrosine)	127	3-8	1915
Grape Juice	163	3	674

Colorant	INS#	pH	Pantone®
Annatto - Bixin	160bi	2-6	173
Annatto - Norbixin	160bii	3.5-8	173
Beta-Apo-8'-Carotenal	160e	2-8	1585
Beta-Carotene	160ai-iv	2.5-8	136
Canthaxanthin	161g	2-8	2028
Cochineal Extract	120	3	1635
Lutein*	161b	3-8	1385
Paprika Oleoresin	160c	2-8	166
Saffron	—	2-8	152
FD&C Yellow #6 (Sunset Yellow FCF)	110	2-8	021

Colorant	INS#	pH	Pantone®
Chlorophyll*	140i	2-8	7742
Copper Chlorophyll*	141i	2-8	7742
Green Tea*	—	3-8	5777
FD&C Blue #1 (Brilliant Blue FCF)	133	2-8	305
Gardenia Blue*	—	4-8	7690
Hulu*	—	4-6	7694
FD&C Blue #2 (Indigotine)	132	2-8	285
Red Cabbage	163	7.5	7683
Spirulina	—	5-8	3090
Natural Blue Vegetable Juice Color	—	4-8	2935
Black Carrot	163	7	7678
Blue Carmine	120	7	7447
Purple Sweet Potato	163	4	2090
Black Iron Oxide*	172i	2-8	Black

* Items are not generally permitted for food use in the U.S.
 Technical information and proposed formulations, including any production procedures are believed to be correct. However, this does not constitute a guarantee of the accuracy of the information contained herein and a confirming test in your own plant or laboratory is recommended. While we believe materials supplied by our firm are legal in country use, we do not warrant or guarantee their legality and highly recommend users confer with their local health authorities before using.

Grape Skin Extract	163a	3	674
Hibiscus	163	2-4	7418
Lycopene (from tomato)	160di	3-7	1795
Lycopene (synthetic)*	160di	3-7	1795
Monascus Color*	—	5-8	7433
Poncau 4R	124	2-8	199
Purple Sweet Potato	163	3	212
Red Cabbage	163	3	1935
Red Iron Oxide*	172ii	2-8	7621
Red Radish	163	3	214
Red Rice*	—	2-4	7419

Beta-Carotene	160ai-iv	2.5-8	1375
Carrot Oil*	160a	2-8	136
Carthamus*	—	2-8	106
Gardenia Yellow*	—	3-8	460
Quinoline Yellow*	104	2-8	102
Riboflavin	101i	2-8	114
FD&C Yellow #5 (Tartrazine)	102	2-8	115
Turmeric / Curcumin	100	2.5-6.5	107
Yellow Iron Oxide*	172iii	2-8	129



Muito obrigada
pela atenção!!!!

Bibliografia

- Sigurdson, G.T; Tang, P.; Giusti, M.M. Natural colorants: food colorants from natural sources. *Annual Re. Food Sci. Technol.*, 8:261-280, 2017.
- Collins, P.; Plumbly, J. Natural colors: stable future. *Food Tech Europe*, 49(2): 64-70, 1995.
- Volp, A.C.P.; Renhe, I.R.T.; Stringueta, P.C. Pigmentos naturais bioativos. *Alim. Nutr. Araraquara*, 20(1):157-166, 2009.
- Socaciu, C. et al. Food Colorants: chemical and functional properties, CRC Press: Boca Raton, 2007. 633p.
- Damodaran, Parkin, Fennema's *Food Chemistry*. Marcel Decker, Inc. 4rd ed., 2008.
- Belitz, Grosh, Shieberle, *Food Chemistry*, 3rd ed., Springer, 2004. 1070p.
- Araújo, J.M.A . *Química de Alimentos: Teoria e Prática*. Viçosa: Editora UFV, 2004. 475p.
- Coultate, T.P. *Alimentos: a química dos seus componentes*. São Paulo: Editora Artmed, 2004. 368p.
- Bobbio, F. O. ; Bobbio, P.A. *Introdução à Química de Alimentos*. Editora Varela, São Paulo, 2003. 240p.
- Bobbio, F. O. ; Bobbio, P.A. *Química do Processamento de Alimentos*. Editora Varela, São Paulo, 2003. 144p.