

# CORANTES

*Existem cerca de seis mil aditivos utilizados pela indústria alimentícia, sendo que mais da metade são aromas, tanto naturais quanto sintéticos; os outros são corantes, conservantes, antioxidantes, emulsificantes, espessantes, ácidos, realçadores de sabores, melhoradores, etc. Entre esses, os corantes sempre tiveram um papel de importância vital na escolha e aceitação dos alimentos. A cor de um alimento ou de uma bebida é um dos primeiros atributos reconhecidos pelos sentidos dos compradores e consumidores do produto.*

## INTRODUÇÃO

É comum a associação de determinadas cores com determinados sabores. Devido a isso, a cor do alimento tem a capacidade de influenciar na percepção do sabor em praticamente tudo, do doce ao vinho. Por esta razão, as indústrias alimentícias adicionam a coloração em seus produtos. Às vezes, o objetivo é simular uma cor que seria percebida pelo consumidor como se fosse natural, como a adição de corante vermelho a um glacê de cerejas (que na realidade teria a cor bege); mas a cor também é usada apenas para se buscar um efeito diferente no alimento, como por exemplo, o corante utilizado na goma de mascar para deixar a língua azul.

Enquanto a maioria dos consumidores já está ciente de que alimentos de cores brilhantes e pouco naturais geralmente contêm algum tipo de corante alimentar, pouquíssimas pessoas sabem que, inclusive, os alimentos “naturais”, como a laranja e o salmão, são também às vezes tingidos

para mascarar a variação natural de suas cores. A variação de cor nos alimentos durante as estações do ano e a consequência de seu processamento e armazenagem muitas vezes fazem a adição de cor algo comercialmente vantajoso, no intuito de manter a cor esperada ou preferida pelo consumidor. Algumas das principais razões para isso incluem:

- Compensar a perda de cor devido à luminosidade, ar, excesso de temperatura, umidade e condições de armazenagem.
- Realçar cores naturalmente presentes.
- Conferir identidade aos alimentos.
- Proteger *flavors* e vitaminas dos danos causados pela luz.
- Propósitos decorativos.

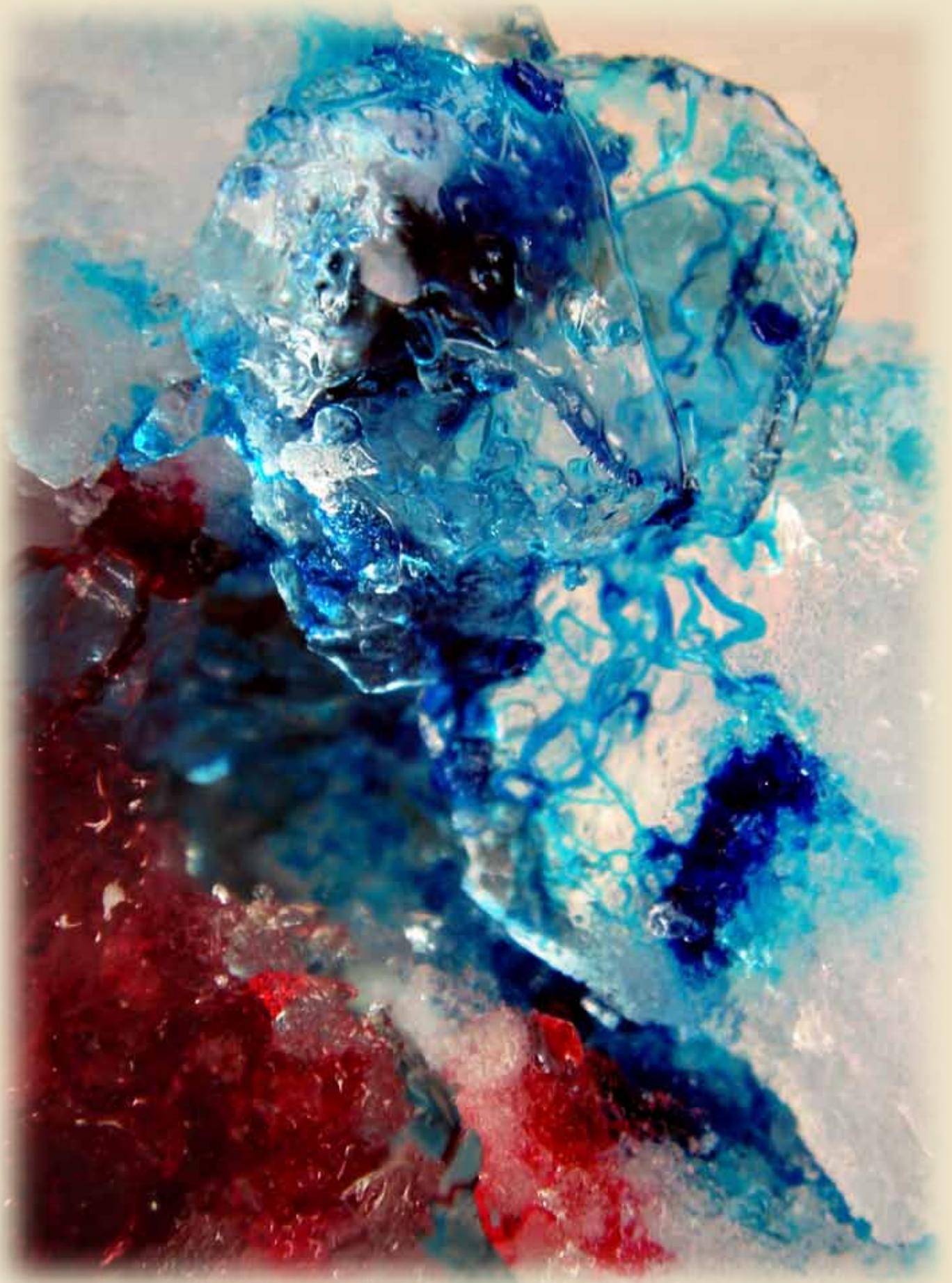
O corante alimentar é definido como qualquer substância adicionada ao alimento com a finalidade de modificar sua cor. Pode ser usado tanto

industrialmente quanto na culinária, como é o caso do colorau, produzido a partir da semente de urucum.

Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos: os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, considera-se corante natural o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

## OS CORANTES NATURAIS

Os corantes naturais podem ser divididos em três grupos principais. Os compostos heterocíclicos com estrutura tetrapirrólica, que compreendem as clorofilas presentes em



vegetais; o hemo; e as bilinas, encontradas em animais. Os compostos de estrutura isoprenóide, representados pelos carotenóides, encontrados em animais e principalmente em vegetais, e os compostos heterocíclicos contendo oxigênio, como os flavonóides, que são encontrados exclusivamente em vegetais. Além desses, existem outros dois grupos de corantes presentes unicamente em vegetais: as betalainas, que são compostos nitrogenados, e os taninos, que agrupam diversos compostos de estruturas altamente variáveis.

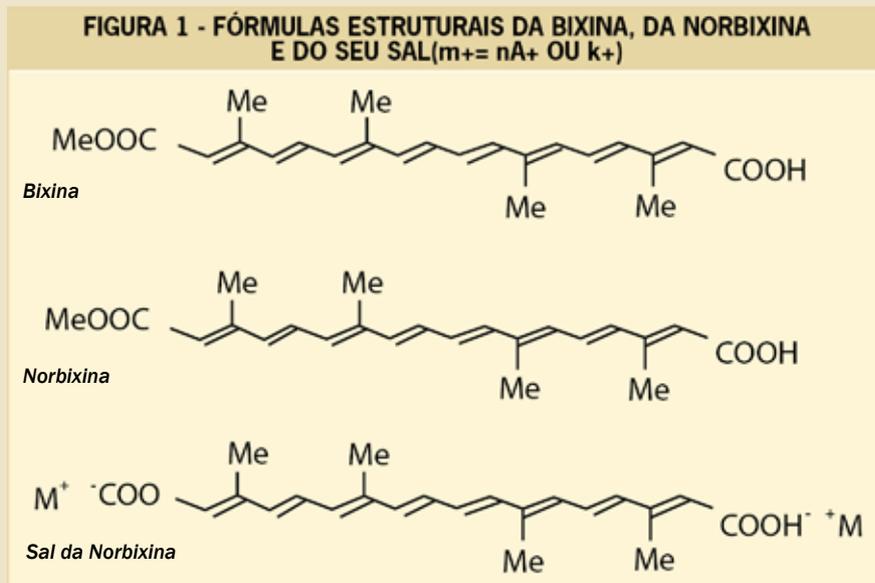
Comercialmente, os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmin de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalainas.

## Extrato de urucum

O urucum contém pigmento carotenóide amarelo-alaranjado obtido da semente do urucuzeiro (*Bixa orellana*, L.), planta originária das Américas Central e do Sul. Do urucum são fabricados os corantes naturais mais difundidos na indústria de alimentos, aproximadamente 70% de todos os corantes naturais empregados e 50% de todos os ingredientes naturais que exercem essa função.

Os pigmentos do urucum são extraídos da camada externa das sementes e consistem, principalmente, de *cis*-bixina, também denominada alfa-bixina (éster monometílico do ácido dicarboxílico alfa-norbixina pouco solúvel em óleo). A alfa-bixina representa mais de 80% dos carotenóides totais presentes no urucum. O cromóforo da bixina é o sistema de duplas ligações conjugadas, as quais conferem coloração particular. Infelizmente, essa série de duplas ligações conjugadas é também a causa da suscetibilidade da bixina ao oxigênio, à luz e à temperatura.

A partir da bixina são obtidos os demais pigmentos do urucum, como a norbixina (lipossolúvel), o sal da norbixina (hidrossolúvel) e os produtos



de degradação térmica (lipossolúveis e de coloração amarela mais estável).

O corante hidrossolúvel do urucum é o sal da norbixina, que pode ser convertido em norbixina por precipitação ácida, tornando o pigmento lipossolúvel. A Figura 1 mostra os três tipos principais de pigmentos do urucum.

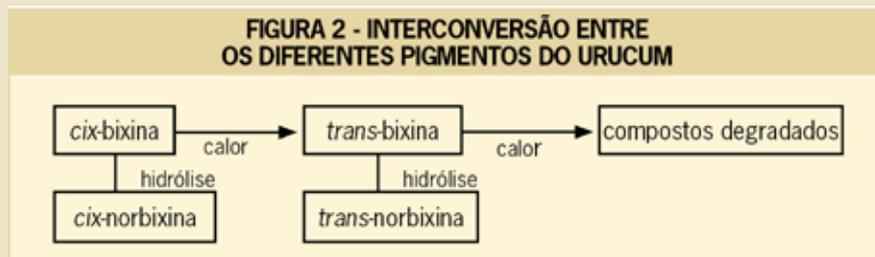
Com o aquecimento, a *cis*-bixina é convertida à *trans*-bixina, mais estável e mais solúvel. A Figura 2 ilustra a interconversão entre os pigmentos do urucum.

Normalmente, são utilizados três diferentes métodos para extrair o pigmento das sementes, sendo eles: a extração com óleo refinado, a extração com solventes orgânicos e a extração com solução alcalina. No primeiro caso, o pigmento é obtido por abrasão do pericarpo submerso em óleo vegetal aquecido a 70°C. Quando extraído com solventes orgânicos, como acetona e metanol, pode-se obter produtos com concentrações mais elevadas de

pigmento, alcançando teor entre 3,5% a 5,2% de bixina. Nesse caso, após a extração, o solvente é removido e o pigmento na forma de pó é ressuspensado em óleo. A forma solúvel em água é produzida pela abrasão do pericarpo em solução alcalina a 70°C, quando ocorre a saponificação do éster monometílico. O produto resultante é o sal de norbixina nas formas *cis* e *trans*, que apresenta coloração alaranjada.

A principal reação que ocorre no extrato de urucum é a oxidação, particularmente importante quando o pigmento é adicionado em matriz alimentícia. A velocidade em que ocorre a perda de cor devido à oxidação depende da temperatura, da luminosidade e, principalmente, da disponibilidade de oxigênio no meio.

Apesar de apresentar características inerentes aos carotenóides, de modo geral o urucum pode ser considerado bastante estável, principalmente quando comparado com outros grupos de corantes naturais.



A bixina é sensível às variações de pH, tendo a coloração alterada do amarelo-alaranjado para o rosa fraco. Entretanto, em pH reduzido apresenta estabilidade térmica satisfatória em temperaturas abaixo de 100°C.

A bixina em condições alcalinas pode sofrer saponificação e produzir o ácido dicarboxílico livre, denominado norbixina. Em excesso de álcali, o ácido dicarboxílico dissocia-se para formar um sal, geralmente de potássio ou sódio, solúvel em água. Para aplicação em produtos aquosos esta é a forma de pigmento normalmente empregada.

Historicamente, o urucum tem sido usado com vários objetivos. Os indígenas usavam o pigmento em cerâmicas e também como repelente contra insetos, aplicando-o na pele. No Brasil, o urucum vem sendo mais utilizado como ingrediente em diversos produtos alimentícios nas formas hidrossolúvel e lipossolúvel. O extrato lipossolúvel do urucum foi um dos primeiros corantes a ser usado em margarina e manteiga. O corante hidrossolúvel tem sido tradicionalmente empregado em queijos, como o queijo prato. Apresenta aplicação também em produtos cárneos, como salsichas, peixes defumados e,

quando na forma em pó, em bebidas instantâneas e misturas secas.

#### **Carmim de cochonilha**

O termo carmim é usado, mundialmente, para descrever complexos formados a partir do alumínio e do ácido carmínico. Esse ácido é extraído a partir de fêmeas dessecadas de insetos da espécie *Dactylopius coccus*. O termo cochonilha é empregado para descrever tanto os insetos desidratados como o corante derivado deles. Muitas espécies desses insetos têm sido usadas como fonte de corantes vermelhos. Cada inseto é associado com uma planta hospedeira particular, gerando cores características, no entanto, a cochonilha americana é a única com expressividade comercial. Na realidade, a principal origem desses insetos é peruana. Cerca de 300 toneladas de cochonilha na forma dessecada é produzida anualmente.

O ácido carmínico é o principal constituinte da cochonilha (responsável pelo poder tintorial do corante), sendo considerado um composto toxicologicamente seguro para ser utilizado em alimentos. Quimicamente, o ácido carmínico é um composto orgânico derivado da antraquinona, especificamente uma hidroxiantra-

quinona ligada a uma unidade de glicose, cuja estereoquímica foi recentemente definida. Sua nomenclatura oficial é ácido 7-D-glucopiranosil-7-D-glucopiranosil-9,10-dihidroxi-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxi-2-antraceno-carboxílico (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>, PM = 492,39).

O ácido carmínico é solúvel em água e sua coloração depende do pH do meio. Em pH ácido adquire a cor laranja, tornando-se vermelho na faixa de 5,0 a 7,0 e azul na região alcalina. Entretanto, apresenta intensidade de coloração relativamente baixa (175), o que restringe a sua aplicação comercial.

Graças à habilidade do ácido carmínico de complexar com determinados metais, como o alumínio, obtém-se o corante carmim. As lacas de alumínio, como são conhecidos tais complexos, apresentam maior intensidade de coloração do que o ácido carmínico, solubilidade em soluções alcalinas, sendo insolúveis em soluções ácidas. Diferentemente do ácido carmínico, sua coloração pouco se altera com as variações de pH do meio (é vermelha em pH 4 e muda para azul apenas em torno de pH 10).

A baixa solubilidade em pH reduzido é a única limitação técnica para o seu emprego. O carmim é considerado bastante estável ao calor e a luz, resistente a oxidação e não sofre alterações significativas pela ação do dióxido de enxofre. Em razão de sua estabilidade, é considerado sob o ponto de vista tecnológico como um excelente corante. Deve, no entanto, ser aplicado em alimentos com pH acima de 3,5, o que inclui produtos cárneos (salsichas, surimi e marinados vermelhos). Outros usos importantes compreendem alguns tipos de conservas, gelatinas, sorvetes, produtos lácteos e sobremesas diversas.

#### **Curcumina**

A curcumina é o principal corante presente nos rizomas da cúrcuma (*Curcuma longa*). Além de ser utilizada como corante e condimento,

## **CAJU: FONTE DO ÚNICO PIGMENTO AMARELO NATURAL**

Uma pesquisa desenvolvida pela Embrapa (Fortaleza, CE), em parceria com o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento (CIRAD), na França, aponta o caju como uma rica fonte de carotenóides - moléculas de alto interesse para a indústria de alimentos, por suas propriedades pro-vitamínicas e corantes de cor amarela.

Segundo a Embrapa, o mercado mundial de carotenóides gira em torno de US\$ 1 bilhão e está crescendo à base de 3% ao ano. Até o momento, os carotenóides utilizados são

provenientes do urucum, do açafrão e da cúrcuma. O interessante é que esses carotenóides conferem uma coloração amarelo-alaranjado. Já os carotenóides do caju promovem uma coloração amarelo-claro. É o único produto que possui esta cor. A matéria-prima utilizada para a extração do carotenóide é o resíduo da extração do suco do caju.

O estudo começou em meados de 2001 na Embrapa Agroindústria Tropical e já teve a solicitação de patente requerida junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

apresenta substâncias antioxidantes e antimicrobianas que lhe conferem a possibilidade de emprego nas áreas de cosméticos, têxtil, medicinal e de alimentos.

A cúrcuma contém três componentes amarelos, a curcumina (CC) e seus dois derivados demetoxilados, a demetoxi-curcumina (DMC) e a bis-demetoxi-curcumina (BDMC). Os pigmentos da cúrcuma apresentam 50% a 60% de CC, 20% a 30% de DMC e 7% a 20% de BDMC. Os três componentes apresentam espectro de absorção máxima na faixa de 420 a 425nm, o que justifica a prática usual de se expressar a cor total como curcumina.

A cúrcuma é cultivada em vários países tropicais, incluindo a Índia, a China, o Paquistão, o Peru e o Haiti. O seu rizoma é comercializado desidratado, geralmente reduzido a pó fino, sendo muito empregado como condimento devido ao seu aroma característico. O pó, genericamente chamado de cúrcuma, é cristalino, pouco solúvel em água e solúvel em etanol.

Três tipos de extratos são comumente obtidos a partir do rizoma da cúrcuma, o óleo essencial, a oleoresina e a curcumina. A distinção entre os três componentes da cúrcuma ocorre pela cor e pelo aroma. A oleoresina é o extrato mais comumente produzido e contém os componentes do aroma e da cor na mesma proporção que o condimento. É obtido por extração com solvente em processo idêntico ao usado para outras oleoresinas de condimentos. O extrato de curcumina contém o responsável pelo poder corante e apresenta poucos componentes aromatizantes da cúrcuma. É produzido por cristalização da oleoresina e apresenta níveis de pureza em torno de 95%.

A curcumina pura não é ideal para aplicação direta em alimentos devido a sua insolubilidade em água, portanto, há necessidade de convertê-la em forma adequada para uso. É comum misturar a curcumina com solventes

e emulsificantes de grau alimentício. Além dessa forma, é possível encontrar suspensões de curcumina em óleo vegetal.

Uma vez adequadamente dispersa em meio aquoso, a curcumina apresenta cor amarelo limão, em meio ácido, e laranja, em meio básico, sendo estável ao aquecimento. A curcumina é sensível a luz, fator que usualmente limita o seu emprego em alimentos. De modo geral, cátions podem induzir a formação de coloração laranja-amarronzada e o SO<sub>2</sub> tende a diminuir a intensidade da cor da solução.

A cúrcuma apresenta maior aplicação na coloração de picles e como ingrediente em molhos de mostarda. É usada também sozinha ou em combinação com outros corantes, como o urucum, em condimentos, sobremesas, sorvetes, iogurtes e óleos.

## Antocianinas

As antocianinas representam, juntamente com os carotenóides, a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Encontram-se amplamente distribuídas em flores, frutos e demais plantas superiores, sendo consumidas pelo homem desde tempos remotos.

São encontradas em grande número de espécies de plantas, algumas das quais já foram experimentadas como fonte industrial em potencial. Os subprodutos da indústria da uva e do vinho já são empregados na preparação comercial de antocianinas. A enocianina é, provavelmente, a antocianina mais antiga disponível comercialmente.

As antocianinas pertencem ao grupo de compostos orgânicos denominados flavonóides e apresentam a estrutura básica C6-C3-C6. Diferentemente dos outros flavonóides, as antocianinas são capazes de absorver fortemente a luz na região do espectro visível, conferindo uma infinidade de cores entre o laranja, o vermelho, o púrpura e o azul, dependendo do meio em que se encontram.

Quimicamente, pode-se definir

as antocianinas como glicosídeos de antocianidinas. Essas por sua vez, são agliconas polihidroxi e/ou polimetoxi, derivadas do 2-fenilbenzopirílium ou cátion flavílium.

As formas de antocianinas diferem entre si pelo número de grupos hidroxílicos e/ou metoxílicos presentes na aglicona, pela natureza, número e posição dos açúcares e de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados à molécula de açúcar, o que confere grande diversidade a esse grupo de substâncias. Geralmente, os açúcares ligados a antocianidina são a glicose, a arabinose, a galactose e a ramnose. Em menor intensidade podem ser encontrados di e trissacarídeos. Em muitos casos, os resíduos de açúcar são acilados pelos ácidos p-cumárico, cafeíco, ferúlico, malônico, p-hidroxibenzóico, oxálico, málico, succínico ou acético.

Entre as antocianidinas as mais comuns são a pelargonidina, a cianidina, a delphinidina, a peonidina, a malvidina e a petunidina. Essas são menos estáveis e solúveis do que as correspondentes antocianinas e não são encontradas naturalmente nos vegetais.

Dependendo do grau de acidez ou alcalinidade, as antocianinas adotam diferentes estruturas químicas em meio aquoso. Cada uma dessas estruturas apresenta absorção característica na região do espectro visível. As modificações estruturais das antocianinas em água são devidas à alta reatividade da aglicona. Em meio ácido e temperatura de 25°C quatro estruturas coexistem em equilíbrio: o cátion flavílium (AH<sup>+</sup>), a base quinoidal (A), a pseudobase ou carbinol (B) e a chalcona (C). Entretanto, somente o cátion flavílium e a base quinoidal apresentam coloração; o carbinol e a chalcona são incolores.

Além do pH, a cor das soluções de antocianinas depende de outros fatores, como concentração, tipo de solvente, temperatura, estrutura do pigmento, presença de substâncias capazes de reagir reversível ou

irreversivelmente com a antocianina, entre outras.

O pH é certamente o fator mais importante no que diz respeito à coloração das antocianinas. Tornam-se estáveis e assumem a forma colorida (cátion flavilium) somente em solução bastante ácida. Adicionalmente, para a manutenção da coloração, a proteção do cátion flavilium contra a hidratação é absolutamente necessária. Uma das maneiras de estabilizar essa coloração envolve a remoção da água do meio, promovendo o deslocamento do equilíbrio hidratação/desidratação para a forma colorida, o cátion flavilium.

### Betalainas

As betalaínas, assim como os flavonóides, são pigmentos encontrados exclusivamente em plantas e apresentam comportamento e aparência semelhante às antocianinas. Na literatura antiga eram conhecidas como antocianidinas nitrogenadas.

As betalaínas são encontradas principalmente na ordem de vegetais *Centrospermeae*, a qual pertence à beterraba (*Beta vulgaris*), sendo facilmente extraídas com água. São conhecidas aproximadamente 70 betalaínas, todas com a mesma estrutura fundamental, ou seja, 1,7 diazoheptamelina. Das 70 betalaínas conhecidas, 50 delas são pigmentos vermelhos denominados betacianinas e 20 são pigmentos amarelos, as betaxantinas.

Das betacianinas, 75% a 95% consistem em betanina e pequenas quantidades de isobetaninas e prebetaninas, além de dois pigmentos amarelos denominados vulgaxantina I e vulgaxantina II.

A beterraba constitui excelente fonte de pigmentos e algumas variedades contêm valores superiores a 200mg de betacianina por 100g do vegetal fresco, o que representa conteúdo de sólidos solúveis superior a 2%.

A betanina, pigmento de coloração intensa, apresenta maior poder tintorial do que alguns corantes sintéticos.

Assim como as antocianinas, a estabilidade da betanina depende do pH (excelente estabilidade entre pH 4 e 5 e razoável entre pH 3 e 4 e pH 5 e 7). É instável na presença de luz e oxigênio, sendo destruída quando submetida a altas temperaturas. A atividade de água afeta significativamente a sua estabilidade. O suco de beterraba em pó estocado é muito estável, mesmo em presença de oxigênio.

Na maioria dos países são permitidas duas ou três formas de corantes obtidos a partir da beterraba. Concentrados líquidos são preparados pela compressão da beterraba previamente branqueada, seguido de filtração e concentração a vácuo de até 60% a 65% de sólidos totais. Esse extrato pode ser convenientemente transformado em pó, com veículo adequado por meio de secagem em atomizador. O suco de beterraba contém considerável quantidade de açúcares, tornando a fermentação necessária para a obtenção do corante. A segunda forma de se obter o corante é a partir de beterrabas desidratadas e pulverizadas.

Os pigmentos da beterraba são usados em misturas em pó devido a sua excelente solubilidade e boa estabilidade e em produtos lácteos, como iogurtes e sorvetes, na confecção de balas, confeitos e *snacks*.

### O CORANTE CARAMELO

Dentre os corantes permitidos como aditivo na indústria de alimentos, o corante caramelo ocupa lugar de destaque, sendo um dos mais antigos aditivos utilizados para a coloração do produto final obter uma cor que pode variar do amarelo-palha à marrom escuro até quase negra. Com uma produção anual superior a 200.000 toneladas/ano, o corante caramelo representa cerca de 90% em peso de todos os corantes adicionados em alimentos e bebidas consumidos no mundo. No Brasil, o uso do corante caramelo é permitido, dentre outras aplicações, em molhos, gelados comestíveis, biscoitos, doces,

bebidas alcoólicas e refrigerantes, destacando-se principalmente no sabor cola e guaraná. Empresas centenárias iniciaram a produção industrial do corante caramelo centrando seu uso em produtos de cervejaria e propiciando inúmeras aplicações no segmento alimentício. Na América do Norte o uso do corante caramelo concentra-se em mais de 80% do consumo em bebidas não alcoólicas. O JECFA (*Joint Expert Committee on Food Additives*) define o corante caramelo como uma complexa mistura de componentes, alguns dos quais na forma de agregados coloidais, obtidos através do aquecimento de carboidratos que ora, podem ou não, receber ácidos, álcalis ou sais de grau alimentício e que, de acordo com os reagentes utilizados na fabricação, recebem a seguinte classificação: Classe I = Caramelo simples (sem a utilização de compostos amoniacais ou sulfitos). Classe II = Caramelo sulfito cáustico (com utilização de sulfitos). Classe III = Caramelo amônia (com a utilização de compostos amoniacais). Classe IV = Caramelo sulfito amônia (com a utilização de compostos amoniacais e sulfitos).

No decorrer dos últimos anos, a indústria de bebidas tem aumentado seu consumo de corante caramelo chamado *double-strength*. Os termos *single-strength* e *double-strength* referem-se a determinados caramelos do Tipo IV, designam sua força relativa e podem cobrir diferentes gamas de cor. Os DS (*double-strength*) foram inicialmente desenvolvidos para uso em bebidas dietéticas porque reduzem o conteúdo calórico trazido pelo caramelo para a bebida em cerca de 25% em relação a um *single-strength*. Os fabricantes também não demoraram a perceber que os DS permitiam uma redução de custo interessante, fato que contribuiu de modo decisivo na sua rápida aceitação e crescente utilização.

O corante caramelo é preparado por tratamento térmico controlado de carboidratos. Os carboidratos empre-

gados como matéria-prima são adoçantes nutritivos, de grau alimentício, disponíveis comercialmente, os quais são monômeros, glucose ou frutose, e/ou seus polímeros (por exemplo, xaropes de glucose, sacarose e/ou açúcares invertidos e dextrose).

Para promover a caramelização pode-se usar ácidos, álcalis e sais, de grau alimentício, em quantidades condizentes com as GMP (*Good Manufacturing Practice*) e conforme as seguintes estipulações: compostos de amônia e sulfito não podem ser usados como reagentes para corante caramelo Tipo I; compostos de sulfito devem ser usados e compostos de amônia não podem ser usados como reagentes na produção de caramelo do Tipo II; compostos de amônia devem ser usados e compostos de sulfito não podem ser usados como reagentes na produção de caramelo do Tipo III; tanto os compostos de amônia como de sulfito devem ser usados como reagentes para os caramelos do Tipo IV; os compostos de amônia a serem utilizados são o hidróxido, carbonato, bicarbonato, fosfato, sulfato, sulfito e bissulfito de amônia; os compostos de sulfito são o ácido sulfuroso e os sulfitos e bissulfitos de potássio, sódio e amônia; os compostos que podem ser usados para os quatro tipos de caramelo são os ácidos sulfúrico e cítrico, e os hidróxidos de sódio, potássio e cálcio; os ésteres de poliglicerol de ácidos graxos, de grau alimentício, podem ser usados como agente auxiliador no processo (antiespumante) em quantidade não superior à requerida para produzir o efeito desejado.

O início da standardização das especificações dos corantes caramelo data de 1938, data da publicação do artigo *Analysis of Caramel Color*, de autoria de W.R.Fetzer. O autor não somente listou métodos para medição de cor, pH, gravidade específica, etc., como também a estabilidade no álcool, resistência aos taninos e compatibilidade, entre outros. Vários desses métodos estão em uso até hoje.

O caramelo é usado em uma infinidade de produtos e, de maneira geral, o Tipo I é usado em alcoóis de alta titulação, o Tipo II em alcoóis e licors contendo determinados extratos vegetais, o Tipo III em cervejas, molhos e outras misturas, e o Tipo IV em refrigerantes, *pet foods* e outros. O nível de uso depende, obviamente, da tonalidade desejada, e de outros fatores diretamente ligados às propriedades do produto acabado.

## OS CORANTES ARTIFICIAIS

O emprego de aditivos químicos é, sem dúvida, um dos mais polêmicos avanços alcançados pela indústria de alimentos. Os corantes artificiais pertencem a uma dessas classes de aditivos alimentares e têm sido objeto de muitas críticas, já que seu uso em muitos alimentos justifica-se apenas por questões de hábitos alimentares.

Com a utilização cada vez maior desses aditivos, os países começaram a estabelecer legislações para controlar seu uso. Assim, comitês internacionais, como a Comissão do Codex Alimentarius, órgão da FAO e da OMS, têm sido criados com o intuito de, entre outros objetivos, estabelecer especificações e critérios para a utilização de aditivos alimentares, incluindo os corantes sintéticos.

Os Estados Unidos, que chegou a ter no início do século XX mais de 700 substâncias com poder corante, hoje reduziu a quantidade de corantes sintéticos permitidos em alimentos para nove, sendo dois de uso restrito. No Japão, segundo a legislação, permite-se o uso de 11 corantes sintéticos. Com a criação da União Européia, houve a necessidade de uma harmonização das legislações dos países membros. Assim, foram elaboradas as diretrizes que controlam o uso de aditivos em alimentos, sendo as que englobam os corantes as diretrizes 94/36/EC e a 95/45/EC. Atualmente, 17 corantes artificiais são permitidos na União Européia para uso em alimentos e bebidas. Alguns países, como a Noruega e a

Suécia, proíbem o uso de corantes artificiais nos alimentos.

No Brasil, pela atual legislação, são permitidos o uso de apenas onze corantes artificiais para alimentos e bebidas, sendo eles: Amaranço, Vermelho de Eritrosina, Vermelho 40, Ponceau 4R, Amarelo Crepúsculo, Amarelo Tartrazina, Azul de Indigotina, Azul Brillante, Azorrubina, Verde Rápido e Azul Patente V. Isto ocorreu devido à necessidade de harmonização da legislação entre os países membros do Mercosul para o uso de corantes em alimentos. A Resolução GMC nº 50/98 trata dessa harmonização, bem como a Resolução GMC nº 52/98, que trata dos critérios para determinar funções de aditivos, aditivos e seus limites máximos para todas as categorias de alimentos.

A Tabela 1 apresenta os principais tipos de corantes sintéticos artificiais.

Os corantes sintéticos podem ser classificados com relação à função química. Um dos grupos mais importantes e extensivamente usados na indústria alimentícia é o dos corantes que apresentam o grupo azo: -N=N-

A classe de corantes azo é composta por:

**Amaranto** - Esse corante apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, mas descolore em presença de agentes redutores, como o ácido ascórbico e SO<sub>2</sub>. Alguns estudos são contraditórios quanto à inocuidade carcinogênica desse corante, sendo, por medida de segurança, proibido nos Estados Unidos desde 1976. No Canadá é permitido, pois sua estrutura química é bastante semelhante a outros corantes considerados não carcinogênicos. Na Inglaterra seu uso é permitido em caráter provisório, até que se apresentem estudos mais conclusivos. No Japão foi voluntariamente banido pelas indústrias de alimentos, e na União Européia seu uso é permitido.

**Ponceau 4R** - Apresenta boa estabilidade ao calor, à luz e ao ácido,

**TABELA 1: PRINCIPAIS TIPOS DE CORANTES SINTÉTICOS ARTIFICIAIS**

Corantes	Origem	Aplicação	Efeitos adversos
<b>Amarelo Crepúsculo</b>	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e tintas azóicas.	Cereais, balas, caramelos, coberturas, xaropes, laticínios, gomas de mascar.	A tinta azóica, em algumas pessoas, causa alergia, produzindo urticária, angioedema e problemas gástricos.
<b>Azul Brilhante</b>	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão.	Laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores, refrescos.	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e asma. Deve ser evitado por pessoas sensíveis às purinas.
<b>Amaranto ou Vermelho Bordeaux</b>	Sintetizado a partir do alcatrão de carvão.	Cereais, balas, laticínios, geléias, gelados, recheios, xaropes, preparados líquidos.	Deve ser evitado por sensíveis à aspirina. Esse corante já causou polêmica sobre sua toxicidade em animais de laboratório, sendo proibido em vários países.
<b>Vermelho Eritrosina</b>	Tinta do alcatrão de carvão.	Pós para gelatinas, laticínios, refrescos, geléias.	Pode ser fototóxico. Contém 557mg de iodo por grama de produto. Consumo excessivo pode causar aumento de hormônio tireoidiano no sangue em níveis para ocasionar hipertireoidismo.
<b>Indigotina (azul escuro)</b>	Tinta do alcatrão de carvão.	Goma de mascar, iogurte, balas, caramelos, pós para refrescos artificiais.	Pode causar náuseas, vômitos, hipertensão e ocasionalmente alergia, com prurido e problemas respiratórios.
<b>Vermelho Ponceau 4R</b>	Tinta do alcatrão de carvão.	Frutas em caldas, laticínios, xaropes de bebidas, balas, cereais, refrescos e refrigerantes, sobremesas.	Deve ser evitado por pessoas sensíveis à aspirina e asmáticos. Podem causar anemia e aumento da incidência de glomerulonefrite (doença renal).
<b>Amarelo Tartrazina</b>	Tinta do alcatrão de carvão.	Laticínios, licores, fermentados, produtos de cereais, frutas, iogurtes.	Reações alérgicas em pessoas sensíveis à aspirina e asmáticos. Recentemente tem-se sugerido que a tartrazina em preparados de frutas causa insônia em crianças. Há relatos de casos de afecção da flora gastrointestinal.
<b>Vermelho 40</b>	Sintetizado quimicamente.	Alimentos à base de cereais, balas, laticínios, recheios, sobremesas, xaropes para refrescos, refrigerantes, geléias.	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e dificuldades respiratórias.

descolore parcialmente na presença de alguns agentes redutores, como o ácido ascórbico e SO<sub>2</sub>. Não é permitido nos Estados Unidos e na Inglaterra seu uso é provisório e restrito. Nos países da União Européia e no Japão seu uso é permitido, mas foi voluntariamente banido pelas indústrias japonesas. Isso se deve aos poucos estudos relevantes realizados sobre sua toxicidade.

**Vermelho 40** - Este apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, além de ser o corante vermelho mais estável para bebidas na presença do ácido ascórbico. Países da União Européia permitem seu uso. Estudos metabólicos mostraram que o vermelho 40 é pouco absorvido pelo organismo e, em estudos de mutagenicidade, não apresentou

potencial carcinogênico, tendo desta forma, seu uso liberado para alimentos no Canadá e Estados Unidos.

**Azorrubina** - Possui boa estabilidade à luz, calor e ácido. Seu uso é liberado para alimentos nos países da União Européia, porém é proibido nos Estados Unidos. Mesmo com seu uso liberado, necessita de estudos adicionais sobre o seu metabolismo.

**Tartrazina** - Apresenta excelente estabilidade à luz, calor e ácido, descolorindo em presença de ácido ascórbico e SO<sub>2</sub>. Dentre os corantes azo, a tartrazina tem despertado maior atenção dos toxicologistas e alergistas, sendo apontado como o responsável por várias reações adversas, causando desde urticária até

asma. Estima-se que uma em cada 10 mil pessoas apresente reações a esse corante. Provavelmente, de 8% a 20% dos consumidores sensíveis à aspirina são também sensíveis a tartrazina. Entretanto, é um dos corantes mais empregados em alimentos, sendo permitido em muitos países, como Canadá, Estados Unidos e União Européia.

**Amarelo crepúsculo** - Possui boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido, apresentando descoloração na presença de ácido ascórbico e SO<sub>2</sub>. Os Estados Unidos, Japão e países da União Européia permitem seu emprego em alimentos, já o Canadá permite seu emprego em alguns produtos específicos e em concentração máxima de 300ppm.

# CORANTES CAMELO - CORN PRODUCTS - PIONEIRISMO E TRADIÇÃO COM TECNOLOGIA

## INTRODUÇÃO

A cor de um alimento ou bebida é um dos primeiros atributos percebidos pelo consumidor e os corantes caramelo são responsáveis pela cor e aparência agradáveis de muitos alimentos. O corante caramelo é uma complexa mistura de componentes, muitos dos quais na forma de agregados coloidais, obtida por aquecimento de carboidratos alimentícios, sob pressão e temperatura controladas, na presença ou não de reagentes químicos, como ácidos, álcalis ou sais.

A legislação classifica os corantes caramelo de acordo com o tipo de processo pelo qual é obtido:

- Caramelo I – simples, podendo ser utilizados ácido ou álcali INS 150a;

- Caramelo II – processo sulfito cáustico, podendo ser utilizados ácido, álcali e sulfitos INS 150b;

- Caramelo III – processo amônia, podendo ser utilizados ácido, álcali e compostos de amônia INS 150c;

- Caramelo IV – processo sulfito-amônia, podendo ser utilizados, ácido, álcali, compostos de amônia e sulfitos INS 150d.

O corante caramelo proporciona coloração de levemente amarelada até marrom bem escuro e tonalidade que pode variar do marrom ao vermelho. Além da coloração, o corante caramelo pode ajudar na formação de espuma,

desejável em alguns tipos de bebidas, como cervejas e refrigerantes, além de conferir leve sabor amargo, dependendo da quantidade utilizada.

A escolha do tipo de corante caramelo a ser utilizado deve ponderar, além do poder corante e custo, a tonalidade e, principalmente, a compatibilidade das cargas que compõem os alimentos com aquelas presentes no corante caramelo (ponto isoelétrico).

No Brasil, os corantes caramelo mais utilizados pela indústria alimentícia são os tipos III e IV, amônia e sulfito amônia, que apresentam as seguintes propriedades:

- Tipo III processo amônia: corante caramelo carregado positivamente e indicado para produtos de mesma

**A utilização incorreta de um corante caramelo, positivo com negativo ou negativo com positivo, principalmente em produtos líquidos, pode causar turvação e precipitação com a perda do lote produzido. Isso pode se dar no momento da adição ou durante a vida útil do produto.**

carga elétrica, como por exemplo, cervejas e molho shoyu, que possuem proteínas solúveis de carga positiva.

- Tipo IV processo sulfito amônia: corante caramelo carregado negativamente e indicado para produtos de mesma carga, como por exemplo, refrigerantes, que possuem taninos de carga negativa.

A utilização incorreta de um corante caramelo, positivo com negativo ou negativo com positivo, principalmente em produtos líquidos, pode causar turvação e precipitação com a perda do lote produzido. Isso pode se dar no momento da adição ou durante a vida útil do produto. Em alimentos em pó ou sólidos, situações como as mencionadas são mais raras.

#### **CORANTES CARAMELO CORN PRODUCTS**

Historicamente, o corante caramelo ganhou importância comercial no mundo como aditivo para cervejas e brandy. No Brasil, os primeiros usos atendidos pela Corn Products foram refrigerantes e cervejas, na década de 50, na então Refinações de Milho Brasil, que iniciou a produção local deste produto, sendo a pioneira nesse mercado, anteriormente atendido somente por produtos importados.

Desde então, a empresa ampliou seu portfólio de dois tipos para uma ampla linha que atualmente tem mais de 20 produtos nas formas líquidos e em pó, com intensidades de cor variáveis e compatíveis com sistemas de carga iônica positiva ou negativa, consolidando sua liderança no mercado brasileiro.

Atualmente, a Corn Products Brasil oferece as linhas Duryea® e Mor-Color®, que atendem a diferentes especificações de poder tintorial, tonalidade, pH e concentração, fornecendo para os principais fabricantes de cervejas, refrigerantes, bebidas alcoólicas, biscoitos, sopas, caldos, molhos tipo inglês e soja, cremes, coberturas, balas, *pet food*, entre outros.

Para atender ao aparecimento de novas aplicações e necessidades de

**Além da coloração, o corante caramelo pode ajudar na formação de espuma, desejável em alguns tipos de bebidas, como cervejas e refrigerantes, além de conferir leve sabor amargo, dependendo da quantidade utilizada.**



seus clientes, a Corn Products investe continuamente em tecnologia e em especialização de sua equipe técnica e comercial. Além disso, a empresa disponibiliza também o novo Centro de Desenvolvimento de Ingredientes, que conta com modernos laboratórios e plantas-piloto para o desenvolvimento de novas formulações e aplicações.

Toda essa estrutura garante o desenvolvimento de novos ingredientes para atender a condições de processo e performance específicas. Por exemplo, novos tipos de corante caramelo foram desenvolvidos para massa de biscoito, propiciando maior crocância, e para balas, principalmente sabor

café, reduzindo a inversão do açúcar pela sua acidez.

Com uma completa linha, a Corn Products Brasil oferece o que a sua indústria precisa, com ingredientes diferenciados e de elevado padrão de qualidade.



**Corn Products Brasil Ltda.**  
[www.cornproducts.com.br](http://www.cornproducts.com.br)

# CORANTES NATURAIS – A COR DA NATUREZA

*Atendendo à tendência global, os corantes naturais da Chr. Hansen agregam valor aos produtos alimentícios e estão em sintonia com as necessidades dos consumidores por produtos mais saudáveis.*

## INTRODUÇÃO

As cores desempenham um trabalho vital nos alimentos e bebidas, pois além de associarem ao sabor do produto, elas também podem ser um diferencial na escolha do consumidor.

A aparência é considerada um importante fator de decisão na hora da compra de um novo produto, mas estudos revelam que não basta apenas uma boa imagem, os consumidores estão cada vez mais conscientes sobre saúde e bem-estar. Um estudo realizado pelo Grupo Hartman revela que os produtos compostos por ingredientes que agregam valor positivo à saúde, estão se destacando, especialmente àqueles que evidenciam as informações de procedência no rótulo.

## CORANTES NATURAIS VS. CORANTES SINTÉTICOS

A crescente preferência do consumidor por produtos saudáveis não é menor do que o atual debate entre corantes sintéticos versus corantes naturais. Um estudo publicado pela Universidade de Southampton aponta que os corantes sintéticos - tartrazina, amarelo quinolina, amarelo crepúsculo, carmoisina, vermelho ponceau

4R e vermelho allura ou vermelho 40 - podem trazer alterações comportamentais e outros efeitos à saúde, principalmente nas crianças. Um movimento de conversão já teve início na Europa e o desdobramento já acontece também no Brasil e em outros países da América Latina.

## ATUAÇÃO CHR. HANSEN

Líder global em corantes naturais, a Chr. Hansen possui um portfólio completo, que reúne tecnologia e uma ampla gama de cores, capazes de atender as necessidades dos diferentes segmentos da indústria alimentícia. Com o compromisso de melhorar os alimentos e a saúde das pessoas, a empresa possui uma equipe técnica altamente empenhada em desenvolver novos produtos que atendam as necessidades do mercado e agreguem mais valor à alimentação dos consumidores.

Os fabricantes de confeitos, bebidas, sorvetes, gelatinas, produtos lácteos, pratos prontos, entre outros, contam com um portfólio completo, não somente de cores, como também de diversas tecnologias, como por exemplo, as linhas ColorFruit®, Capcolors®, FruitMax® e corantes naturais customi-

zadas, para atender a cada empresa ou projetos específicos.

## COLORINDO NATURALMENTE

Os corantes naturais são extraídos da natureza e por isso não causam nenhum risco à saúde das pessoas, pelo contrário, alguns podem agregar benefícios. Os principais e mais comuns corantes naturais da Chr. Hansen são: urucum, cúrcuma, carmim de cochonilha, luteína, clorofila, páprica, caroteno natural, antocianinas, beterraba, carbo vegetabilis, entre outros. Neste artigo, a Chr. Hansen vai destacar o corante antocianina.

## ANTOCIANINA – CORANTE NATURAL PARA A INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

A Chr. Hansen é pioneira no mundo das antocianinas. A primeira produção se deu no início dos anos 70, numa unidade localizada nos arredores de Montpellier, no coração das vinícolas do Sul da França.

As antocianinas podem ser extraídas de frutas, vegetais e flores, com água ou soluções alcoólicas, e pertencem à classe de compostos que contém uma estrutura básica de 15 carbonos, conhecidos conjuntamente de flavonóides.

A primeira antocianina obtida foi extraída de cascas de uva, cassis e *elderberry* (sabugueiro). Diferentemente de outros flavonóides, as antocianinas são capazes de absorver fortemente a luz na região do espectro visível, conferindo uma infinidade de cores entre o laranja, vermelho, púrpura e azul, dependendo do meio em que se encontram.

Os extratos de casca de uva e cassis fornecem cores do vermelho ao violeta claro, enquanto o extrato de *elderberry* fornece cor vermelho-alaranjado. Por isso, existe um foco muito grande no tipo e na origem das frutas e vegetais, pois assim se obterá diferentes gamas de cores.

O matiz de cores e a estabilidade são características principais na produção das antocianinas, sendo que essas características são obtidas através de três fatores:

1º - Estrutura básica da molécula (chamada antocianidina ou aglicona, cuja estrutura básica é apresentada na Figura 1);

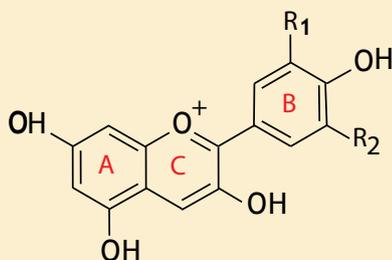
2º - Número e tipos de açúcares e grupos fenólicos ligados à estrutura principal;

3º - Presença de moléculas interativas no meio.

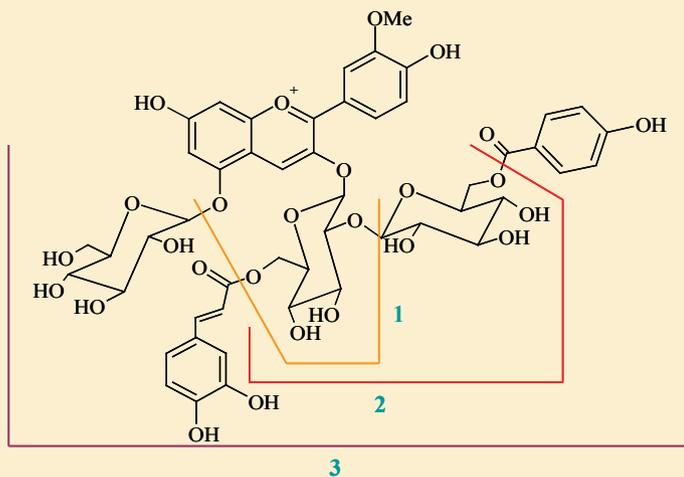
As antocianidinas mais comuns são: malvidina, cianidina, peonidina, delphinidina, pelargonidina e petunidina, que se diferem de acordo com o número de hidrogênios (H) e grupos hidroxílicos (OH) ou metoxílicos (OCH<sub>3</sub>) nas posições R1 e R2 do ciclo B.

Na natureza, as antocianidinas são sempre ligadas com açúcares e, então,

**FIGURA 1 - ESTRUTURA BÁSICA DA ANTOCIANIDINA**



**FIGURA 2 - PEONIDINA (1) COM 2 AÇÚCARES (2) E 2 ACILAÇÕES (3)**



**FIGURA 3 - NÃO ACILADO (ACIMA) E DI-ACILADO (ABAIXO) PEONIDINA DE PH 1,0 A 5,5**



chamadas “antocianinas”. A molécula de antocianina é esterificada em uma ou mais posições, por açúcares acilados ou não, conferindo estabilidade e solubilidade à antocianidina. O açúcar torna a antocianina estável em condições ácidas.

Cada tipo de antocianina tem uma propriedade de matiz e estabilidade. Na uva, onde encontramos grupos metoxilas no ciclo B, a molécula exibe uma tonalidade violeta e tem baixa reatividade, já o cassis, que tem presença de 1 ou 2 grupos hidroxilas, exibe uma tonalidade vermelha intensa e possui uma estrutura altamente reativa. Uma das antocianinas mais alaranjadas é encontrada no morango, devido à pelargonidina (2 hidrogênios no ciclo B).

Quando ácidos fenólicos se ligam ao

açúcar (acilação), temos presença de antocianinas aciladas (veja Figura 2). Este fato é de crucial importância na indústria alimentícia, pois as antocianinas aciladas são muito mais estáveis. Quanto maior o número de acilação, mais azul será a antocianina, para uma mesma estrutura principal (veja Figura 3).

#### APLICAÇÃO DE ANTOCIANINA

A primeira aplicação em alimentos onde largamente se utilizou essas antocianinas foi na indústria de bebidas, principalmente nos chamados soft drinks (carbonatados, refrescos, isotônicos, águas aromatizadas, entre outros). O soft drink tem o meio perfeito para mostrar o brilho e as cores vivas das antocianinas. O pH ácido (abaixo de 3,5 na maioria dos casos)

e o tratamento térmico leve (pasteurização) permitem a estabilidade da cor no produto final.

Mas, devido às novas tendências e conceitos inovativos, as fórmulas das bebidas se tornaram cada vez mais complexas e, por sua vez, mais agressivas para as antocianinas utilizadas como corantes naturais.

Alguns exemplos são a utilização de ácido ascórbico em altos níveis para evitar a oxidação, tratamentos térmicos fortíssimos para aumentar a validade do produto, adição de vitaminas e minerais, aumento do pH devido à adição de proteínas, leite, derivados de soja, etc.

Esses novos ingredientes têm mudado seriamente a natureza da matriz e “ameaçado” a estabilidade das antocianinas de frutas, levando à perda de coloração e também às tonalidades marrons.

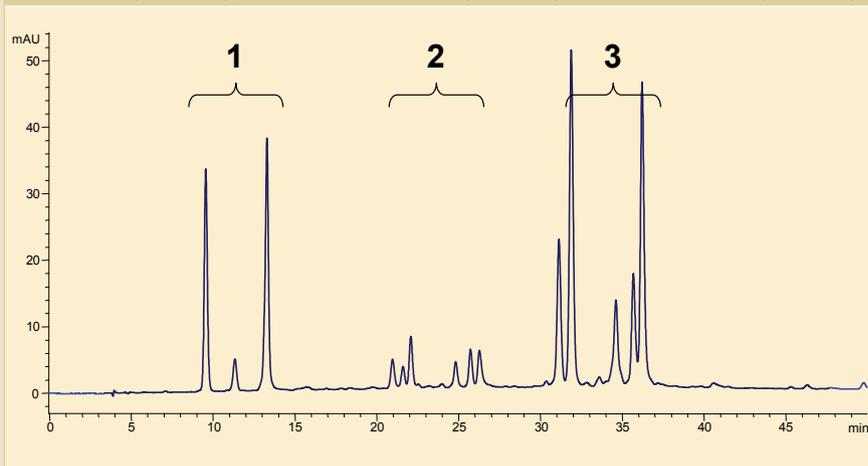
Esta foi a razão pela qual a Chr. Hansen procurou por novas fontes, que oferecem antocianinas mais robustas e resistentes às complexas formulações. O nosso maior passo foi alcançado com a caracterização da natureza química e composição relativa das antocianinas encontradas em várias frutas, vegetais e flores.

Com modernos métodos analíticos, como HPLC - High Performance Liquid Chromatography -, a equipe de P&D da Chr. Hansen pôde facilmente analisar cada fonte de antocianina e estimar os benefícios potenciais para a indústria alimentícia.

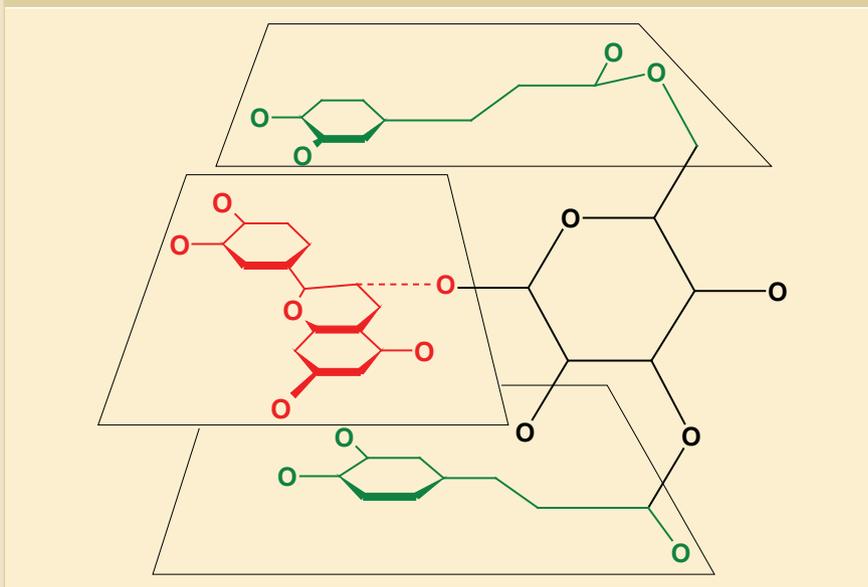
Dependendo da fonte, apenas um extrato de antocianina poderá conter de 4 a 17 diferentes antocianinas em diversas proporções (veja Figura 3), oferecendo diferentes tonalidades e estabilidades. Portanto, o ideal é selecionar fontes ricas em “antocianinas aciladas” (veja Figura 4).

Os pigmentos acilados são encontrados em grandes proporções (> 70%) em fontes vegetais, como cenoura roxa, repolho roxo, batata doce roxa, enquanto nas frutas, como cassis e elderberry, essa proporção é bem menor (< 5%).

**FIGURA 4 – CROMATOGRAFIA DO EXTRATO DE REPOLHO ROXO COM AC NÃO ACILADA (POOL 1), AC MONO-ACILADA (POOL 2) e AC DI-ACILADA (POOL 3)**



**FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DE CO-PIGMENTAÇÃO INTRAMOLECULAR EM AC DI-ACILADA – “CONCEITO SANDUÍCHE”**



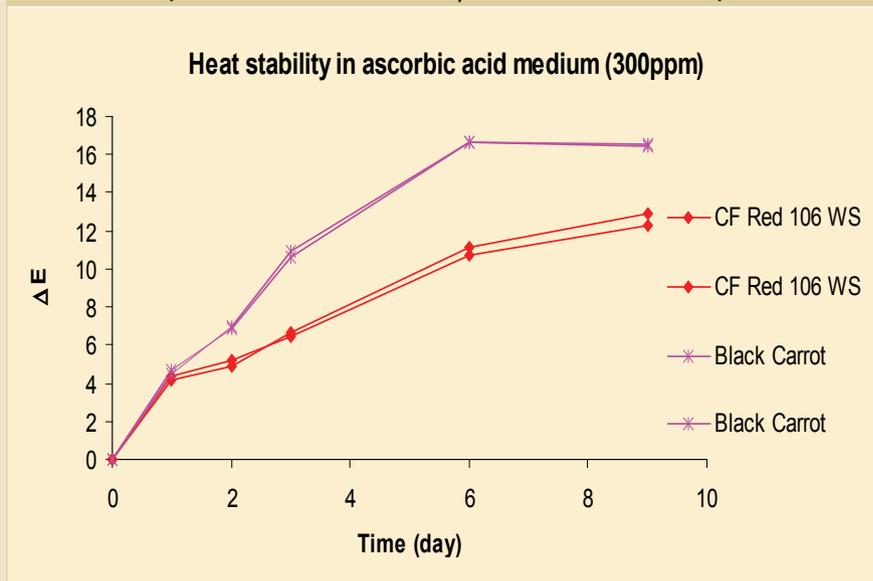
A maior característica das antocianinas aciladas é a sua “auto-proteção” pelo grupo acila ligado ao açúcar. Essa auto proteção é chamada co-pigmentação intramolecular (veja Figura 5), onde o ácido fenólico (em verde) ligado ao açúcar (em preto) interage com a estrutura básica (em vermelho) e se estabiliza via ligações de baixa energia.

Durante muitos anos, a Chr. Hansen focou seus esforços em encontrar matérias-primas que são fontes ricas desses tipos de pigmentos.

Entretanto, outro fenômeno de estabilização, chamado co-pigmentação intermolecular também ocorre na



**FIGURA 7 – ESTABILIDADE COMPARATIVA ENTRE EXTRATO DE CENOURA ROXA E COLORFRUIT® RED 106WS ARMAZENADOS A 50°C, APLICADOS EM SOFT DRINK COM 300PPM DE ÁCIDO ASCÓRBICO (EXPRESSO COMO VARIAÇÃO TOTAL DE COR ΔE)**



natureza e em nossos extratos de antocianina. Nesse mecanismo (veja Figura 6), uma molécula independente (em preto), com uma estrutura plana similar à estrutura do pigmento antocianina (em vermelho), está hábil para interagir e proteger a molécula colorida. Este fenômeno é predominante em extratos de uva, e leva a uma maior estabilidade e tonalidades mais azuis.

Todos esses mecanismos, através de misturas e formulações, são utilizados na nossa linha ColorFruit®.

Assim podemos fornecer aos nossos clientes tonalidades únicas e corantes estáveis (veja Figura 7).

Hoje em dia, a maioria das grandes empresas tem optado por utilizar esses novos tipos de antocianinas e os produtos ColorFruit®.



ColorFruit®  
Carrot 3 WS



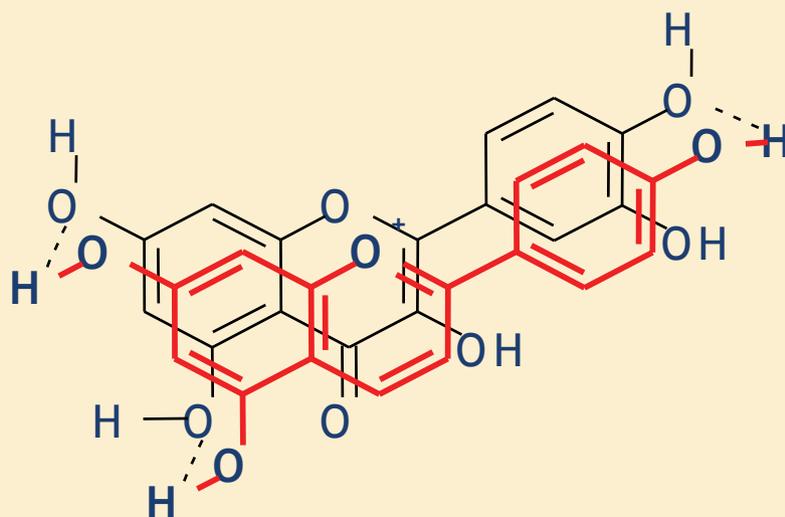
ColorFruit®  
Violet 105 WS



- A cenoura roxa é hoje a principal fonte vegetal de antocianina que fornece tonalidades vermelho brilhantes para preparados de frutas de morango e framboesa na Europa e Estados Unidos.
- O repolho roxo é amplamente utilizado em confeitos, para tonalidades violetas e azuis.
- A batata doce fornece uma linda e brilhante tonalidade rosa para muitas bebidas.

Todos esses pigmentos têm um desempenho melhor que a nossa boa e velha uva, mas esta continua fornecendo uma tonalidade única e boa atuação em muitas aplicações. Hoje, a uva ainda faz a diferença nos custos de aplicação.

**FIGURA 6 – ILUSTRAÇÃO DE CO-PIGMENTAÇÃO INTERMOLECULAR**



**CHR HANSEN**

*Improving food & health*

Chr. Hansen Indústria  
e Comércio Ltda.

[www.chr-hansen.com.br](http://www.chr-hansen.com.br)

# AZO CORANTES ESTRUTURA E IMPLICAÇÕES TECNOLÓGICAS EM ALIMENTOS

## INTRODUÇÃO

A cor corresponde a um dos primeiros atributos sensoriais que influenciam a aceitabilidade de um determinado produto. Desta forma, o julgamento deste parâmetro representa uma das principais preocupações da indústria de alimentos, pois, muitas vezes, a decisão de compra é tomada somente devido a esta avaliação sensorial, sendo uma das principais formas de avaliação sem a violação ou perdas quantitativas.

Em 1856, foi sintetizado o primeiro corante sintético; o químico britânico William Henry Perkin descobriu uma rota sintética para a produção de um corante orgânico, a mauveína, dando início à produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala. Hoje, 90% dos corantes empregados na indústria são sintéticos.

Dentre os corantes sintéticos de maior uso estão os monoazos (Ponceau 4R, Azorrubina, amarelo crepúsculo, etc.), xantenos (eritrosina), trifenilmetanos (azul bilhante) e os índigos.

Os corantes sintéticos apresentam vantagem em relação aos naturais por fornecerem ampla gama de cores, apresentarem maior estabilidade frente a alguns fatores como pH, luz e temperatura, por possuírem alto

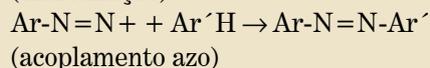
poder de absorção e um menor custo de produção. São amplamente utilizadas na indústria alimentícia, onde são adicionados aos produtos industrializados para reforçar a cor existente, padronizar, repor perdas ocorridas no processamento ou simplesmente conferir cor aos produtos desprovidos.

As cores estão intimamente ligadas a vários aspectos da vida das pessoas e são capazes de influenciar decisões do dia-a-dia, principalmente, as que envolvem os alimentos.

## ESTRUTURA

Cerca de 50% do total de corantes produzidos no mundo pertencem à classe dos corantes azo que são intensamente coloridos. Uma característica comum desses compostos é a presença do grupo azo ( $-N=N-$ ) que permite conjugação entre os anéis aromáticos fornecendo um sistema estendido de deslocalização eletrônica permitindo a absorção da luz na região do visível.

Os processos de fabricação de corantes e pigmentos do grupo azo compreendem dois estágios de reação: a diazotização e o acoplamento azo:



A estrutura cromofórica dos corantes azo contém, na maioria dos casos, um anel naftaleno conectado a um anel benzeno ou outro anel naftaleno, através da ligação azo ( $\text{Ar-N}=\text{N-Ar}$ ), sendo estes grupos aromáticos responsáveis por características como solubilidade e coloração. A Figura 1 mostra alguns exemplos de corantes azo onde a presença de diferentes grupos que substituem o anel aromático proporciona diferentes tonalidades.

Estes corantes apresentam um ou mais grupos  $\text{SO}_3\text{Na}^+$ , que conferem solubilidade em água e também promovem uma melhor interação entre corante e produto. A maioria dos corantes azo apresenta um grupo hidroxila Orto ou para ao grupo azo, possibilitando a coexistência de duas formas tautoméricas distintas, os tautômeros azo (OH) e hidrazo (NH), que são estabilizados por uma forte ligação de hidrogênio intramolecular. Estas duas formas podem ser visualizadas na Figura 2, para o corante Ponceau 4R. O equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo podem ocorrer em diferentes condições, como mudança de ambiente químico e de temperatura.

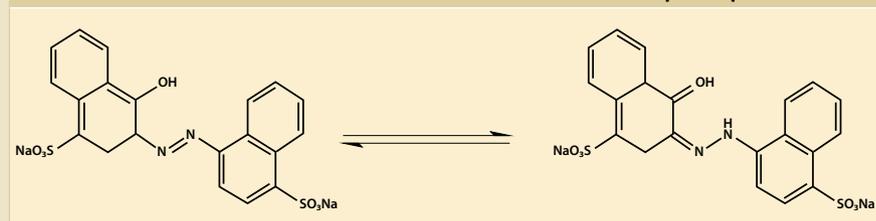
## IMPLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Uma das grandes preocupações relacionadas ao uso dos azo corantes em alimentos é a manutenção da estabilidade química dos mesmos.

Devido a complexa diversificação das matrizes alimentícias, o ambiente químico no qual o corante estará exposto é um dos principais fatores que impactam na manutenção da estrutura molecular do cromóforo e, por consequência, na regularidade da cor no alimento. Além disso, fatores como pH, temperatura, atividade de água e a combinação entre os mesmos têm mostrado em muitas aplicações que são parâmetros determinantes para a correta escolha dos azo corantes.

Em termos numéricos, a estabilidade química de alguns corantes alimentícios sintéticos como: Azorrubina, Ponceau 4R, Vermelho 40, Vermelho Bordeaux e Amarelo Crepúsculo frente às mudanças no pH, temperatura e também na presença de outros aditivos alimentares, como por exemplo, ácido ascórbico e metabissulfito de sódio, mostram que a estabilidade dos corantes Ponceau 4R, Vermelho 40, Vermelho Bordeaux e Amarelo Crepúsculo não são influenciadas por mudanças no pH. Para o corante Azorrubina são verificadas alterações na intensidade de sua

FIGURA 2 – EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO ENTRE AS FORMAS AZO E HIDRAZO DO CORANTE PONCEAU 4R (E124)



coloração. Em pH na faixa alcalina (9,0), a solução com azorrubina sofreu redução de aproximadamente 10% em sua intensidade de coloração, quando comparado à solução inicial. Em sua forma protonada, pH baixo, este último corante apresentou maiores valores de intensidades de absorção.

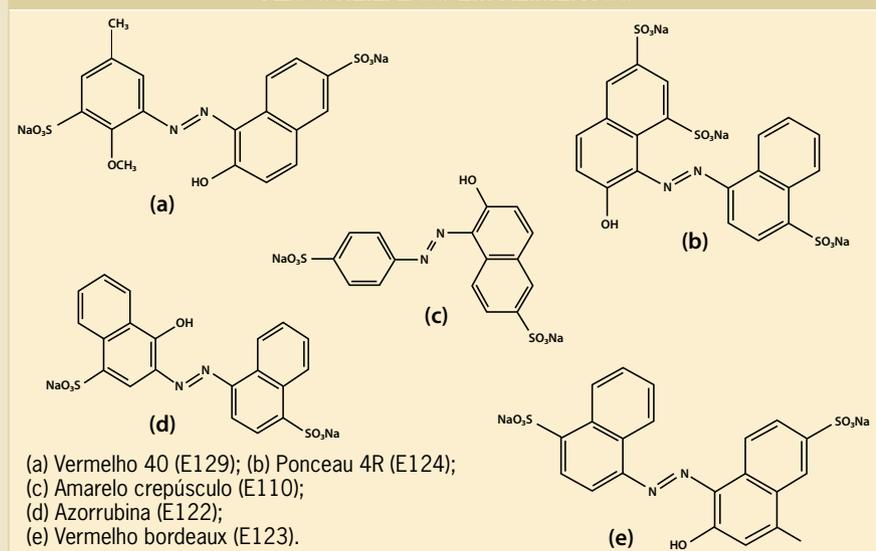
Quando esses corantes sofrem aquecimento a temperaturas próximas de 80°C, observa-se uma diminuição na intensidade da cor do corante Ponceau 4R em até 30%, que pode estar relacionada a uma diminuição da deslocalização eletrônica na estrutura do corante. A adição de ácido ascórbico, muito utilizado como agente antioxidante pelas indústrias de alimentos, provoca nas soluções dos corantes azo uma diminuição na intensidade de cor, sendo este problema agravado pelo aquecimento, levando a diminuição de até 100% da coloração. Com a adição de metabissulfito de sódio observa-se que as perdas de

coloração são atenuadas e ocorrem com menor intensidade mesmo com o aquecimento.

Para entender a estabilidade e a instabilidade dos corantes azo é preciso primeiro entender a estrutura química destes corantes. Estudos recentes realizados pelo Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora, coordenado pelo professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira investigando o corante “azo” Ponceau 4R (E124) utilizado para oferecer coloração vermelha aos produtos alimentícios, mostraram evidências que os tradicionais “corantes azos” encontram-se na forma do tautômero hidrazo, sendo esta a forma mais estável. A presença da hidroxila (OH) na posição orto em relação ao grupo azo (-N=N-) (Figura 2) nas moléculas dos corantes estabiliza o composto devido uma forte ligação de hidrogênio assistida por ressonância que gera um isômero mais estável.

A busca pelo padrão de qualidade no aspecto da segurança alimentar é requisito básico para a escolha de qualquer ingrediente ou aditivo alimentício. No entanto, a busca pelo conhecimento da estrutura e as implicações tecnológicas ainda é um desafio a ser desbravado com o uso de modernas técnicas de investigação molecular que se tornam cada vez mais imprescindíveis no competitivo segmento alimentício.

FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS CORANTES AZO UTILIZADOS EM ALIMENTOS



 **gemacom**  
Ingredientes para alimentos  
**Gecom Comércio e Serviços Ltda.**  
[www.gecom.com.br](http://www.gecom.com.br)

# SISTEMAS DE CORANTES NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM ALIMENTOS E BEBIDAS FUSION™

*Sensient Food Colors Inc., líder mundial em corantes para alimentos e bebidas, conhecida pela inovação e propriedades tecnológicas, e uma das maiores unidades de negócio da Sensient Technologies Corporation, está lançando a sua nova linha de corantes naturais Fusion Precise Natural Colors™.*

## INTRODUÇÃO

As pesquisas de mercado indicam que os consumidores querem alimentos e bebidas com rótulos mais “limpos” e com ingredientes mais saudáveis; estudos de universidades governamentais e de órgãos do consumidor revelam que corantes naturais possuem componentes que promovem saúde e bem-estar. Para atender as necessidades desses consumidores e para suprir o mercado atual com produtos de diferentes tonalidades, vivacidade e estabilidade, a Sensient criou Fusion™.

Fusion™ traz consigo mais de

100 anos de especialização em ciência e formulação de corantes, capturando um espectro sem precedentes de corantes naturais sem conservantes e GMO-free desenvolvidos para atender as necessidades do mercado. “A cor é um fator determinante na escolha do consumidor por alimentos e bebidas e o uso de corantes naturais normalmente oferece menos opções de tonalidade e vivacidade para os gerentes de desenvolvimento e de produto”, diz o porta-voz da Sensient Food Colors. Fusion™ abre para o mercado novas oportunidades e soluções, podendo oferecer um rótulo atrativo ao consumidor, relacionado com as cores

naturais, vibrantes e estáveis que as indústrias de alimentos e bebidas têm procurado.

## PRECISÃO E ESTABILIDADE DE CORES

O uso da “precisão” como parte da marca Fusion™ é significativo e revelador. Fusion™ é o auge da experiência, sinergismo e capacidade técnica para o fornecimento de corantes naturais, desenvolvimento de tonalidades, fabricação de sistemas de corantes e aplicação dos produtos. Fusion™ oferece tonalidades naturais mais precisas e um maior leque de opções de corantes naturais.



Além de oferecer um espectro sem precedentes de corantes naturais desenvolvidos para atingir com exatidão as especificações de tonalidades, Fusion™ promove maior estabilidade na cor e elimina odores e sabores residuais indesejáveis. Esses atributos, importantes para os fabricantes de alimentos e bebidas, são difíceis de serem obtidos com os corantes naturais tradicionais, devido à falta de estabilidade e a composição própria de muitos ingredientes naturais. As soluções de diversas tonalidades de Fusion™ resultam em cores naturais visivelmente mais vivas, satisfazendo o desejo dos consumidores

pelos apelo visual e a necessidade dos fabricantes em oferecer cores vibrantes em produtos naturais e eliminar desvios na aparência dos produtos. Fusion™ promove cores precisas na fase de desenvolvimento e a sustentabilidade dessas cores na aplicação.

De acordo com a Sensient, Fusion™ une os recursos da natureza, a ciência dos corantes e a capacidade e experiência global em fornecer sistemas de cores precisos que melhoram a aparência de alimentos e bebidas por todo o mundo.

O valor de Fusion™ é evidente em sua oferta de opções de tonalidades vibrantes, consistência in-

comparável e estabilidade superior, fortalecendo as marcas dos clientes em muitas categorias, incluindo bebidas, panificação, laticínios e confeitarias.



**Sensient Food Colors Inc.**

[www.sensient.com](http://www.sensient.com)

# A HISTÓRIA DO CORANTE

## INTRODUÇÃO

Até 1850, todos os corantes alimentícios provinham de três fontes: vegetais comestíveis (cenoura = laranja, beterraba = vermelho, pele de uva escura = preta, etc.); extratos de origem animal ou vegetal normalmente não consumidos, como tais (ácido carmínico = vermelho, estigma de açafrão = açafrão, etc.); e resultados da transformação de substâncias naturais (caramelo = marrom).

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a mauveína, o primeiro corante sintético já produzido.

O cientista trabalhava em seu laboratório caseiro, estudando a oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Após jogar fora o precipitado, resultante da reação, e lavar os resíduos do frasco com álcool, Perkin admirou-se com o aparecimento de uma bonita coloração avermelhada. Ele repetiu a reação, sob as mesmas circunstâncias, e obteve de novo o corante, ao qual chamou de Púrpura de Tiro e que, posteriormente, passou a ser denominado pelos franceses de Mauve. Imediatamente, Perkin patenteou sua descoberta e, com ajuda financeira do pai e do irmão, montou uma indústria de malva.

No Brasil teve a era do pau brasil que se extraía um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom.

Os corantes eram obtidos de fontes naturais como o índigo (descoberto em 1880) um pigmento azul, extraído da planta homônima (indigofera tinctoria), a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta euro-

péia (madder) e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos.

## DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

De acordo com a resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde (BRASIL, 2002c), os corantes permitidos para uso em alimentos e bebidas são classificados da seguinte forma: corante orgânico natural é aquele obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado com emprego de processos tecnológicos adequados; corante orgânico artificial é aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processos tecnológicos adequados e não encontrado em produtos naturais; corante sintético idêntico ao natural é o corante cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural; corante inorgânico ou pigmento é aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos.

Segundo a legislação vigente, em produtos que contêm corantes deve

vir descritos em seu rótulo a classe do aditivo (corante) e o nome por extenso e/ou INS, além disso, os corantes artificiais devem apresentar no rótulo a indicação “colorido artificialmente”. Os corantes artificiais permitidos no Brasil são o amarelo crepúsculo, azul brilhante FCF, bordeaux S ou amaranço, eritrosina, indigotina, ponceau 4R, tartrazina e o vermelho 40. As razões consideradas como tecnicamente válidas para o uso de corantes são as seguintes:

- Restabelecer o aspecto inicial dos gêneros alimentícios cuja cor foi alterada pelos processos de transformação, estocagem, embalagem e/ou distribuição e cujo aspecto visual encontra-se prejudicado.
- Dar aparência mais atrativa.
- Dar cor a alguns gêneros alimentícios.
- Identificar aromas normalmente associados a certos ingredientes.
- Manter e reforçar a cor dos alimentos durante armazenamento.
- Padronizar a cor dos alimentos, evitando a sua variação. Porém não deve ser utilizado para induzir o consumidor ao erro, engano, confusão.

Além de apresentar estes aspectos para o seu uso, é importante ressaltar



TIPOS E CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES DE ACORDO COM A ESTABILIDADE								
FD&COLOR Nome Comum	Azul No.1 Brilhante	Azul No. 2 Indigotina	Vermelho No. 3 Eritrosina	Vermelho No. 5 Carmosina	Vermelho No.6 Ponceau 4R	Vermelho No. 4 Allura	Amarelo No. 5 Tartrazina	Amarelo Num.6 Crepusculo
Número de color index	42090	73015	45430	14720	16255	16035	19140	15985
Número C.E.E.	E 133	E132	E127	E122	E124	E129	E102	E110
Família Química	Trifenil-metano	Indigoide	Xanthenos	Monoazo	Monoazo	Monoazo	Pyrazolona	Monoazo
Tonalidade	Azul	Azul profundo	Rosa azulado	Vermelho magenta	Vermelho laranja	Vermelho amarelo	Amarelo limão	Amarelo laranja
<b>Estabilidade</b>								
Luz*	3	1	2	5	4	4	5	4
Oxidação	2	2	3	2	3	3	3	3
Calor*	5	4	5	4	5	5	5	5
pH3	Ligeramente a descolorido depois de 1 semana	Apreciadamente descol. depois de 1 semana	Precipita	Estavel	Estavel	Estavel	Estavel	Estavel
pH7	Muito ligeiramente descol. depois de 1 semana	Consideravel descol. depois em 1 semana	Estavel	Ligeramente descol. depois de 1 semana	Ligeramente descol. depois de 1 semana	Estavel	Estavel	Estavel
pH8	Muito ligeiramente descol. depois de 1 semana	Completamente descol. depois de 1 semana	Estavel	Ligeramente descol. depois de 1 semana	Ligeramente descol. depois de 1 semana	Estavel	Estavel	Estavel
<b>Solubilidade a 25°C em gramas por 100 ml</b>								
Água destilada	20	1.6	9	9	30	22	20	19
Glicerina 20	1	20	7	0.5	3	18	20	
Propilenglicol	20	0.1	20	0.4	4	1.5	7	2.2
Etanol	0.15	0.007 (60°C)	0.01 (60°C)	0.002	menor 0.1	menor 0.1	0.001 (60°C)	0.001 (60°C)
Nome químico	Sal sódica de 4{[4-(N-etil-p-sulfobencilamino) enil] - (2sulfonio-fenil)-metileno}-1-(N-etil-N-p-sulfobencil)-D2,5-ciclohexadien-ina	Sal disódica de ácido disulfônico 5,5 <sup>1</sup> - indigotin	Sal disódica de 9-O-carboxifenil-6-hidroxi-2, 4,5, 7, tetrayodo-3-isoxantona	Sal disódica de ácido 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-1-naftol-4, sulfônico	Sal trisódica del ácido 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-disulfônico	Sal disódica del ácido 6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfo-fenil)-azo]-2-naftalen-sulfônico	Sal trisódica del ácido 3, carboxi-5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenil-azo pirazol	Sal disódica del ácido 6-sulfônico-1-p-sulfofenil-azo-2-naftol

que há alguns corantes que possuem efeitos importantes como:

- Os carotenóides que são transformados pelo organismo em vitaminas A.
- A tartrazina que estabiliza a vitamina C em bebidas.
- E os corantes escuros que agem como filtro, protegendo contra a foto degradação.

## CORANTES NATURAIS E CORANTES ARTIFICIAIS

Os corantes sintéticos apresentam algumas vantagens em relação aos naturais, pois estes são sensíveis à luz, ao calor, ao oxigênio ou a ação das bactérias. Conseqüentemente, não são estáveis. Os sintéticos, mais estáveis, têm durabilidade maior e propiciam cores mais intensas e muitas vezes são menos onerosos.

Apesar dessas vantagens, a substituição por corantes naturais (que compreendem desde partes comestíveis e sucos de vegetais,

animais e insetos até substâncias naturais extraídas e purificadas) tem sido gradativa.

Embora também apresentem desvantagens, os corantes naturais têm sido utilizados há anos sem evidências de danos à saúde. Alguns apresentam solubilidade em óleo, proporcionam matizes suaves e conferem ao produto aspecto natural, o que aumenta a aceitação pelo consumidor.

Comercialmente os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, cúrcuma, antocianinas e as betalaínas.

### Bibliografia:

- GAVA A. J. *Alguns aspectos da controvérsia sobre aditivos para alimentos*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro;
- *Revista ALIMENTAÇÃO*, nº 86, julho/agosto-88, pg. 14-16;
- *RESOLUÇÃO - CNNPA Nº 44, DE 1978. DOU de 28/04/1978 - Anvisa*

- TEIXEIRA C. G., *Aditivos em alimentos*;
- *Boletim do Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos*, nº 18 - junho de 1969. pg.1-22.;
- Toledo M. C. F., Bento F. M., *Corantes Artificiais em Alimentos Não Industrializados*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP.
- *Revista Higiene Alimentar*, vol. 8, nº 33. Setembro de 1994. pg.18-21.
- Bruce, Paula Yurkanis; *Química Orgânica*, vol. 1; 4ª edição; Editora Pearson Prentice Hall.
- <http://members.tripod.com/alkimia/corantes.htm>
- <http://www.qmc.ufsc.br/artigos/corantes.html>
- [http://www.sitecurupira.com.br/corantes/corantes\\_planta\\_utiliza](http://www.sitecurupira.com.br/corantes/corantes_planta_utiliza)

\* Rita C. M. Netto é gerente técnica da Vogler Ingredients.



Vogler Ingredients Ltda.  
[www.vogler.com.br](http://www.vogler.com.br)