

CORANTES *Naturais*



A opção por alimentos mais saudáveis é uma tendência em todo o mundo. A indústria alimentícia está atenta a esse movimento, considerando que cada vez mais os consumidores associam produtos com ingredientes naturais à qualidade superior, e dá sinais de adesão aos corantes naturais. Algumas categorias de produtos no Brasil já desfrutam dos benefícios desses ingredientes, como por exemplo, recheios de biscoitos, salsichas, iogurtes, sorvetes, bebidas à base de soja, entre outros. Os corantes naturais têm a finalidade de conferir, intensificar ou padronizar a coloração dos alimentos, já que alguns produtos, durante o processamento industrial, perdem a sua cor natural.

HISTÓRIA

As civilizações antigas já tinham o hábito de retirar substâncias da natureza para colorir seus alimentos e assim melhorar sua aparência. Egípcios adicionavam extratos naturais e vinhos para melhorar a aparência de seus produtos. Muitas substâncias de origem animal, vegetal ou mineral utilizadas como especiarias e condimentos já tinham o objetivo de colorir os alimentos, mas foram gradualmente substituídas por outras com o objetivo específico de conferir cor.

Com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, inclusive na tentativa de mascarar alimentos de baixa qualidade. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas. Vários alimentos sofreram abusos, sendo coloridos até com substâncias altamente tóxicas. Na Inglaterra, no início do século XIX, foram relatados casos do uso de sulfato de cobre para colorir de verde as conservas de picles, de chumbo negro em folhas de chá para parecerem novas e, para realçar a coloração alaranjada de alguns queijos, do chumbo vermelho. Em 1860 foi relatada a morte de duas pessoas que consumiram esses produtos.

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, estígma de açafrão = açafrão, etc.); e resultados da transformação de substâncias naturais (caramelo = marrom).

Em 1856, William Henry Perkin sintetizou o primeiro corante, a malva ou malveína. Em 1865, Friedrich Engelhorn fundou a BASF (Badische Anilin - & Soda- Fabrik A G) para produzir corantes derivados do alcatrão de hulha.

No final do século XIX mais de 90 corantes eram utilizados pela indústria alimentícia. Em 1906, apareceu nos Estados Unidos a primeira legislação relativa à utilização na indústria alimentícia. Somente sete foram autorizados. Desde essa época, pesquisas comprovaram que muitos corantes sintéticos são tóxicos e podem causar anomalias em recém nascidos, distúrbios cardíacos ou cânceres.

Desde então, nos Estados Unidos e Europa, mais de uma centena de corantes foram desenvolvidos e lançados no mercado sem qualquer controle ou monitoramento. Muitos alimentos foram coloridos indiscriminadamente, como ketchup, mostardas, geléias, e ainda outros, que mesmo sendo proibido, tiveram adição de corantes, como por exemplo vinhos brancos de má qualidade que foram transformados em vinhos tintos, acrescentando-se a eles taninos e Bordeaux S. Já foram relatados acréscimos de corantes artificiais em cervejas, cidras e aperitivos.

Na Índia, 61,6% dos alimentos analisados em alguns estudos apresentavam em suas composições corantes não permitidos por aquele país, sendo somente em Calcutá 13,1% dos alimentos. No Egito ocorreram casos de adulteração de olivas negras com o uso de corantes artificiais, o que é uma prática ilegal segundo sua legislação. Muitos desses aditivos nunca foram testados para verificar sua toxicidade ou outros efei-

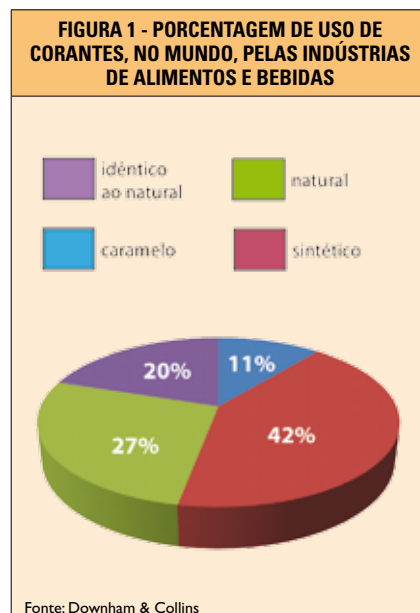
tos adversos à saúde da população. A Figura 1 apresenta a distribuição do uso de corantes em alimentos e bebidas no mundo, mostrando claramente o grande emprego desses aditivos pelas indústrias de alimentos.

IMPORTÂNCIA DA COR

As cores estão intimamente ligadas a vários aspectos da nossa vida e são capazes de influenciar as nossas decisões do dia a dia, principalmente as que envolvem os alimentos. A aparência, segurança, características sensoriais e aceitabilidade dos alimentos são todas afetadas pela cor. Existe uma relação entre certas cores com os alimentos, e isto está relacionado com o nosso desenvolvimento cognitivo, que depende de nossa memória e de nossas experiências, por exemplo, cores azuis ou verdes sugestionam queijos mofados e cores marrons (escuras) frutas podres ou estragadas. Esse mecanismo de advertência, em casos extremos, pode ocasionar aversões. Em alguns estudos, alimentos foram coloridos de forma anormal, como por exemplo, pêras vermelhas, bifés azuis e ovos verdes, causando aversões em quase todos os provadores.

A cor pode afetar outras características sensoriais e essa interrelação pode influenciar no aceite ou não do alimento. Isto pode estar associado ao fato do homem “enxergar” sabores através da cor. De uma forma geral, o verde está associado a frutas pouco maduras e, portanto, mais amargas. Já o sabor salgado, no entanto, não apresenta uma relação direta com as cores. Soluções salgadas coloridas não apresentaram diferentes valores de *threshold* com relação às soluções padrões incolores, embora se tenha observado que mudanças nas cores causam confusão com relação às estimativas deste sabor salgado.

A cor influencia no sabor, na aceitabilidade e, conseqüentemente, na preferência por certos alimentos e bebidas. Embora esses efeitos sejam associações inerentes às características psicológicas, estes interferem na escolha e dificultam a quantificação do sabor. Isto é um problema para as indústrias, pois a



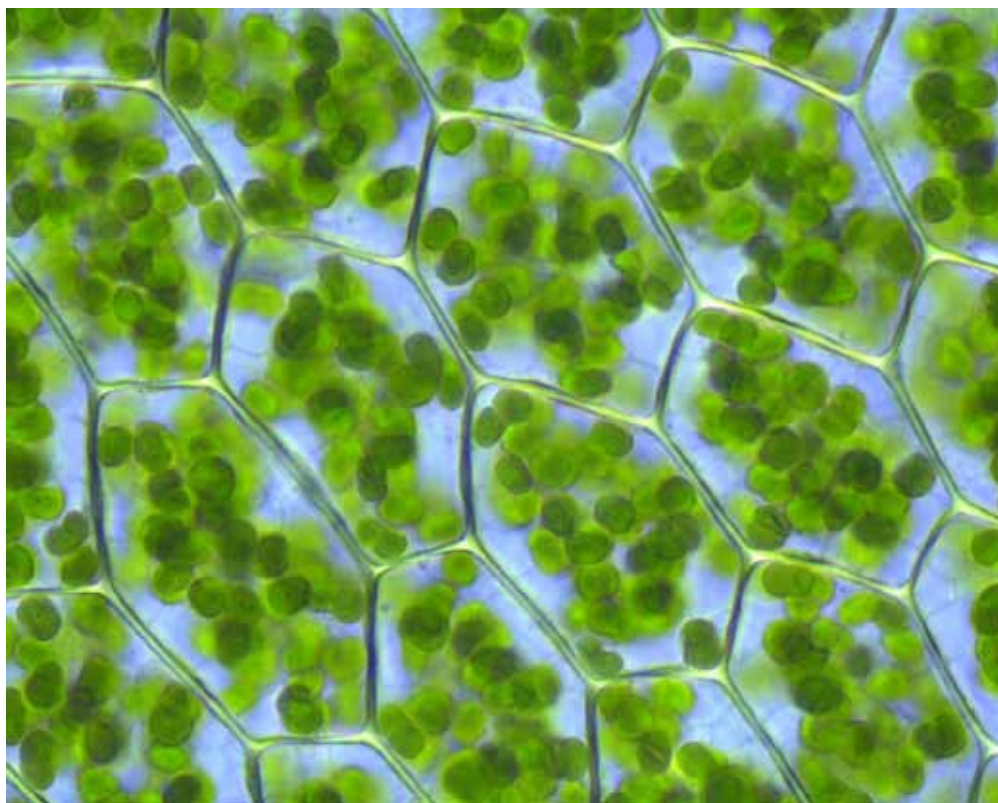
relação causa-efeito não pode ser ignorada ou minimizada nas formulações de novos alimentos e bebidas que visam suprir nossas necessidades.

DEFINIÇÃO E LEGISLAÇÃO

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica, ou restaura a cor de um alimento. Segundo o Item 1.2 da Portaria SVS/MS 540/97 (BRASIL, 2002a) aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais durante a sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação sem o propósito de nutrir.

Existem três categorias de corantes permitidas na legislação para o uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55 871, de 26 de março de 1967 (BRASIL, 2002b), considera-se corante natural o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. Corante caramelo é o produto obtido a partir da reação de Maillard de açúcares. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

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 amarelo, eritrosina, indigotina, ponceau 4R, tartrazina e o vermelho 40.

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 heme e as bilinas, encontradas em animais. Os compostos de estrutura

isoprenóide são representados pelos carotenóides, encontrados em animais e principalmente em vegetais, e os compostos heterocíclicos contendo oxigênio são representados pelos 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.

As clorofilas

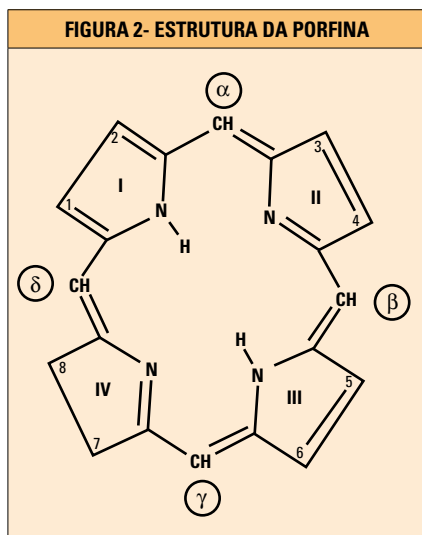
O pigmento verde das plantas foi descrito pela primeira vez em 1818 por Pelletier e Caventou, a quem se deve o nome de clorofila; em 1868, Stokes demonstrou que esse pigmento verde era na verdade constituído por uma mistura de dois compostos que foram obtidos na forma relativamente pura, pela primeira vez, por Storby, em 1873, que empregou o método de partição entre metanol e dissulfeto de carbono.

As clorofilas constituem a classe de pigmentos mais largamente distribuída na natureza, em folhas e outras partes verdes de quase todas as plantas. São essenciais para a fotossíntese, processo pelo qual a

energia da luz é utilizada pelas plantas na síntese de carboidratos. Ocorrem nos cloroplastos provavelmente associadas as proteínas e lipídios. Nos cloroplastos, juntamente com as clorofilas, é encontrada outra classe de pigmentos, os carotenóides. Estudos feitos em uma grande variedade de plantas mostraram que os pigmentos verdes dessas plantas eram sempre os mesmos, e que a diferença nas cores era devida exatamente a presença de carotenóides, que existem na concentração aproximada de 0,05% (carotenos mais xantofilas), para 0,25% de clorofilas.

As clorofilas, denominadas de clorofila a, e clorofila b, se encontram sempre na proporção de 1:3 (clorofila a/clorofila b) e são obtidas facilmente por extração com solventes orgânicos, entre os quais o mais indicado é a acetona.

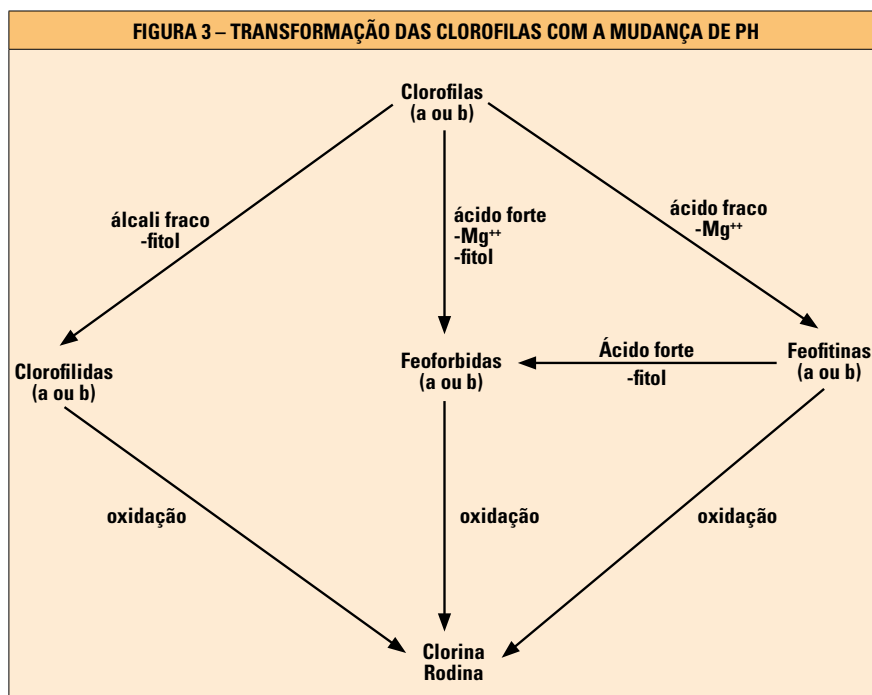
A estrutura básica das clorofilas (veja Figura 2), uma estrutura tetrapissólida denominada porfina, foi estabelecida em 1910, mas somente em 1940 é que as estruturas completas destes pigmentos foram definitivamente estabelecidas.



Em microorganismos existem também as clorofilas c, e c1, cujas estruturas são semelhantes as já descritas.

Existe uma terminologia particular para determinadas estruturas relativas às clorofilas e obtidas por modificações desses pigmentos por diferentes agentes:

- Porfina: esqueleto tetrapissólico, cíclico, completamente conjugado (estrutura básica das clorofilas).
- Porfirina: porfina com os substituintes nas diferentes posições.



- Forbina: porfirina com a adição do anel em C9 – C10.
- Feofitina: clorofila com o cátion Mg^{++} substituído por prótons.
- Feorforbina: feofitina menos o fitol.
- Clorofilida: clorofila menos o fitol.
- Clorofilina: clorofila com os dois ésteres hidrolisados, a partir da clivagem do anel isocíclico (ácido dicarboxílico).

A região de absorvância das clorofilas tem valores complementares, o que permite as plantas a utilização da energia solar através de uma larga região do espectro visível:

- Clorofila a: 663, 623, 607, 597, 577, 534, 494, 432nm (éter etílico)
- Clorofila b: 644, 614, 594, 567, 542, 503, 456, 428nm (éter etílico)

Todos os compostos derivados da estrutura da porfina ou porfirina são também caracterizados por bandas bem definidas nas regiões compreendidas entre o infravermelho e o ultravioleta, e estes valores são muito importantes na identificação desses pigmentos.

As clorofilas podem ser alteradas quimicamente por diversos fatores. Por exemplo, o fitol pode ser removido facilmente por álcalis com formação das clorofilidas, compostos de cor verde que possuem pra-

ticamente a mesma absorvância das clorofilas, embora sejam bastante mais solúveis em água. No processamento de alimentos a reação mais importante é, sem dúvida, a facilidade com que o magnésio é substituído por prótons, pela ação de ácidos diluídos, com formação das feofitinas, compostos de cor verde oliva, cor essa que prejudica a aparência dos alimentos ricos em clorofilas. *In situ*, embora os tecidos vegetais sejam ácidos, as clorofilas são bastante estáveis, talvez devido ao fato de se encontrarem associadas a proteínas e lipídios, que teriam ação protetora.

As transformações que as clorofilas sofrem com a mudança de pH estão esquematizadas na Figura 3.

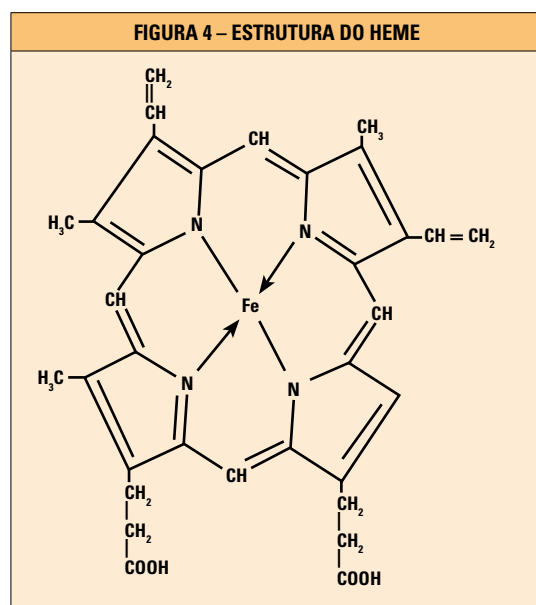
Um fenômeno adicional muito importante que acontece com as clorofilas é a facilidade com que os íons de magnésio nesses pigmentos são substituídos por metais divalentes. Os complexos formados com cobre apresentam cor verde brilhante, o que faz com que os alimentos se tornem mais atraentes. Esses complexos possuem o metal firmemente ligado, somente sendo libertado pela ação de ácidos concentrados, o que torna seguro o seu emprego em alimentos, uma vez que o cobre nessa forma não é absorvido pelo organismo. A quantidade de cobre livre ionizável não deve ultrapassar 200ppm. O seu uso em alimentos é permitido em vários países.

O heme e as bilinas

O heme é o grupo prostético de duas cromoproteínas importantes: a proteína do sangue e a da carne, as duas com funções semelhantes, ou seja, ambas complexam com o oxigênio, o que é essencial para a atividade biológica animal.

A substância corante do sangue é a hemoglobina, uma proteína existente em quase todos os vertebrados, muitos invertebrados e, excepcionalmente, em microorganismos. Foi a primeira proteína a ser obtida na forma cristalizada. Combinam-se facilmente com o oxigênio do ar, formando a oxi-hemoglobina. A ligação pigmento-proteína pode ser facilmente rompida produzindo o heme, composto também com estrutura tetrapirrólica, a porfirina, semelhante à das clorofilas, ligada a um íon ferroso.

A estrutura química do heme está representado na Figura 4.



Por oxidação, o heme dá origem a hematina, pigmento no qual o íon ferroso é oxidado a íon férrico; quando na forma de cloreto, este pigmento é denominado hemina.

Como nas clorofilas, o heme perde facilmente o íon ferroso com formação de porfirina.

O pigmento existente na carne é a mioglobina. Não é o único pigmento, nem o mais importante do ponto de vista biológico, mas é o único em quantidades suficientes para conferir cor vermelha à carne. O íon ferroso do heme na mioglobina é também facilmente

oxidado à íon férrico, dando origem a oxi-mioglobina.

Entre os produtos do metabolismo de algumas porfirinas encontra-se uma série de compostos não metálicos, também tetrapirrólicos, mas de estrutura acíclica, e contendo grupos carboxílicos na molécula. São as bilinas, pigmentos encontrados na biliar, entre os quais o mais importante é a bilirrubina.

Os carotenóides

Carotenóides são substâncias coloridas amplamente distribuídos na natureza, principalmente em plantas, nas quais se encontram nos cloroplastos, sempre acompanhando as clorofilas.

Mais de 400 carotenóides diferentes são encontrados em animais e vegetais dos quais podem ser facilmente obtidos por extração a frio com solventes orgânicos.

A mudança de cor no amadurecimento dos frutos ou envelhecimento de vegetais é causada pelo desaparecimento das clorofilas, que enquanto presentes mascaram a cor dos outros pigmentos. Os cloroplastos existentes nas frutas não maduras, durante o amadurecimento geralmente se transformam em cromoplastos, e a síntese de novos carotenóides é estimulada. A presença de carotenóides nos cloroplastos impede a fotossensibilização das clorofilas, impedindo assim a destruição dos cloroplastos.

Alguns carotenóides, entre eles a luteína, a violaxantina, a neoxantina, e o β -caroteno, são largamente distribuídos na natureza, enquanto outros, como o licopeno, a capsantina, e a bixina, existem em grandes quantidades, mas apenas em algumas plantas.

O Quadro 1 apresenta alguns carotenos e suas respectivas fontes.

Os carotenóides são divididos em carotenos, compostos constituídos apenas por carbono e hidrogênio, e seus derivados oxigenados, as xantofilas. Possuem cor intensa, que varia do amarelo ao vermelho, mudando para o azul por

QUADRO 1 - ALGUNS CAROTENÓIDES ENCONTRADOS NA NATUREZA	
Carotenóides	Fonte
α -caroteno	Genoura
β -caroteno	Cenoura, manga, abóbora
Luteína	Gema de ovo
Criptoxantina	Milho amarelo, páprica, mamão
Zeaxantina	Gema de ovo, milho
Crocina	Açafrão
Bixina	Urucum
Capsantina	Pimenta vermelha
Capsorrubina	Páprica
Licopeno	Tomate, melancia

reação com ácido sulfúrico ou tricloreto de antimônio.

Quimicamente os carotenóides são substâncias tetraterpênicas, formadas por oito unidades de isopreno, de tal modo que a ligação isoprênica sofre reversão na parte central da molécula e, dessa maneira, os dois grupos metílicos centrais ficam separados por quatro carbonos.

A estrutura do licopeno (veja Figura 5), pigmento encontrado no tomate, é considerada a estrutura fundamental dos carotenóides, da qual podem ser derivadas outras estruturas por reações de hidrogenação, ciclização, oxidação ou combinação desses métodos. São também considerados carotenóides alguns compostos formados por rearranjos ou degradação do licopeno.

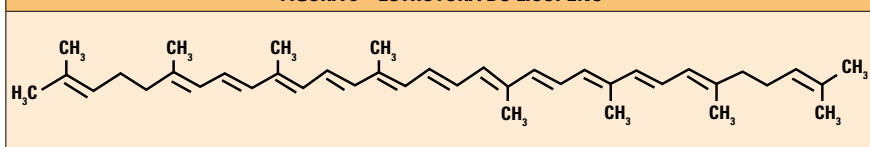
Cada dupla ligação pode ocorrer nas configurações *cis* e *trans*, embora na natureza sejam encontrados mais frequentemente compostos em que todas as duplas ligações estejam na configuração *trans*.

A cor intensa dos carotenóides se deve ao grande número de insaturações conjugadas presentes na molécula. Quanto maior o número de insaturações conjugadas, mais intensa é a cor do composto e, portanto, a adição de uma dupla ligação carbono-carbono a um composto, sem outras modificações na molécula, desloca a absorvância máxima desse composto para um comprimento de onda maior.

Duplas ligações na configuração *cis* possuem também efeito ipsocrômico em relação à configuração *trans*.

A maioria dos carotenóides é ter-

FIGURA 5 – ESTRUTURA DO LICOPENO



molábil, principalmente as xantofilas. A luz solar direta ou luz ultravioleta podem causar a fotoisomerização *cis-trans*, podendo, inclusive, em condições mais enérgicas, causar a destruição desses pigmentos. Esses pigmentos são facilmente oxidados por oxigênio ou peróxidos, e mesmo pelo oxigênio do ar, dependendo da luz, calor e pre-

Os flavonóides

Flavonóides englobam uma classe muito importante de pigmentos naturais encontrados com grande frequência na natureza, unicamente em vegetais.

Todos os flavonóides possuem a estrutura -C6-C3-C6-, sendo que as duas partes da molécula com seis carbonos são anéis aromáticos. São compostos

QUADRO 2 – FLAVONÓIDES ENCONTRADOS COM FREQUÊNCIA EM ALIMENTOS

Flavonóide	Fonte
Cianidina-3-glucosídeo	Cerejas, uvas, vinho, morango, amoras
Peonidina-3-glucosídeo	Cerejas, jaboticabas, uvas, vinho
Malvidina-3-glucosídeo	Uvas, vinho
Pelargonidina-3-glucosídeo	Morangos
Delfinidina-3,5-diglucosídeo	Berinjelas
Petunidina-3-glucosídeo	Uvas, vinho
Delfinidina-3-cafeoilglucosídeo-5-glucosídeo	Berinjelas
Campferol-3-glucosídeo	Morangos, uvas, vinho
Quercetina-3-glucosídeo	Uvas, vinho, morangos

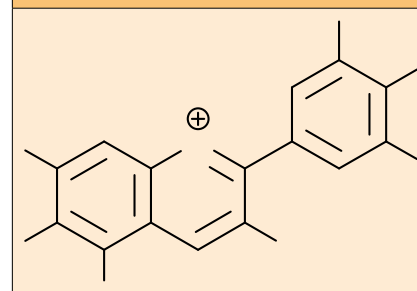
plantas superiores, sendo consumidas pelo homem desde tempos remotos. São encontradas em grande número de espécies de plantas, sendo que algumas já foram experimentadas como fonte industrial em potencial.

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.

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-fenilbenzopirilium ou cátion flavilium (veja Figura 6).

FIGURA 6 – ESTRUTURA BÁSICA DAS ANTOCIANINAS



sença de pós-oxidantes. Essas reações podem ser causadas pela formação de radicais livres. Dependendo do sistema, os carotenóides podem agir como pós-oxidantes ou antioxidantes.

Extratos naturais contendo carotenóides extraídos de urucum, açafraão, páprica, tomate, etc., são utilizados para colorir alimentos. Vários carotenóides de estrutura química idêntica aos produtos naturais foram sintetizados nos últimos anos e obtidos na forma pura, cristalina. São eles o β -caroteno, a zeaxantina, a cantaxantina e a astaxantina.

bem caracterizados por medidas espectroscópicas, não só dos próprios compostos, mas também de compostos e complexos formados pela adição de determinados reagentes. O Quadro 2 apresenta alguns flavonóides encontrados com frequência na natureza.

Os flavonóides são divididos em antocianinas e flavonóides não antocianínicos (FNA).

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

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, caféico, ferúlico, malônico, p-hidroxibenzóico, oxálico, málico, succínico ou acético.

Entre as antocianidinas, as mais comuns são pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, malvidina e 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 flavilium (AH⁺), a base quinoidal (A), a pseudo base ou carbinol (B) e a chalcona (C). Entretanto, somente o cátion flavilium 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.

Outra classe de pigmentos que ocorrem somente em vegetais são os flavonóides não antociânicos também denominados antoxantinas (antoxantinas = pigmentos amarelos de flores) embora essa denominação esteja em desuso. Aproximadamente 400 flavonóides não antociânicos já foram identificados, e são encontrados na natureza na forma livre ou de glicosídeos associados a açúcares e taninos. O açúcar, quando presente, está ligado de preferência nas hidroxilas das posições tres e sete das agliconas.

São pigmentos de cores claras encontradas em flores brancas ou amareladas e em alimentos como batata e repolho branco. Com íons férricos, formam complexos de cores fortes. Diferem das antocianinas por serem mais oxidados, sendo suas estruturas derivadas da fenilbenzopirona.

Os flavonóides não antociânicos compreendem duas classes principais de compostos, as flavonas e os flavonóis, cuja estrutura básica está representada na Figura 7.

De todos os pigmentos que existem nos vegetais com a estrutura da fenilbenzopirona, as flavonas e os flavonóis são, sem dúvida, os mais abundantes, dos quais aproximadamente 300 compostos já foram identificados. A significância desses pigmentos com relação à cor dos vegetais se limita aos vegetais amarelados, e a coloração com antocianinas.

A distinção entre as flavonas e flavonóis é muito pequena, uma vez

que flavonóis são flavonas nas quais a posição tres está hidroxilada.

No entanto, esses dois grupos de compostos podem ser diferenciados por suas propriedades espectroscópicas e separados facilmente por métodos cromatográficos.

Entre as flavonas, apenas a luteolina, apigenina e tricetina são comuns na natureza, das quais derivam a estrutura de outras agliconas.

Os flavonóis, quando na forma glicosídica, possuem sempre açúcares ligados nos carbonos das posições 3-; 3-e 7-; 3` ou 4`, sendo os mais comuns os 3-glicosídeos. Os flavonóis mais comuns são o campferol, a quercetina e a miricetina, e entre eles o mais importante é, sem dúvida, a rutina (quercetina 3-rutinosídeo) composto com atividade biológica.

Os flavonóides não antociânicos, pelo fato de serem fracamente coloridos, pouco concorrem para a cor dos alimentos e embora o campferol e a quercetina sejam encontrados em quase 50% das plantas analisadas até o momento, pouco se sabe sobre o comportamento desses compostos em alimentos. O caráter fenólico dos flavonóides não antociânicos confere a esses flavonóides a capacidade de sequestrar metais, fazendo com que possam ter função antioxidante em óleos e gorduras. No entanto, a presença de flavonóides não antociânicos em alimentos, com exceções, apresenta efeitos indesejáveis: em aspargos enlatados, a rutina presente forma com o ferro da lata complexos de cores escuras e as leucoantocianidinas dão adstringência ao alimento, além de, durante o processamento, poderem formar antocianinas, o que nem sempre é desejável. As flavanonas podem contribuir para o sabor dos alimentos, devido ao sabor amargo que alguns desses compostos apresentam.

Em geral, uma função muito importante dos flavonóides em alimentos está relacionada às propriedades antioxidantes desses complexos.

Os taninos

Taninos são glicosídeos amplamente distribuídos em plantas. São substâncias não cristalinas, de cores que podem variar do branco ao marrom-claro, e

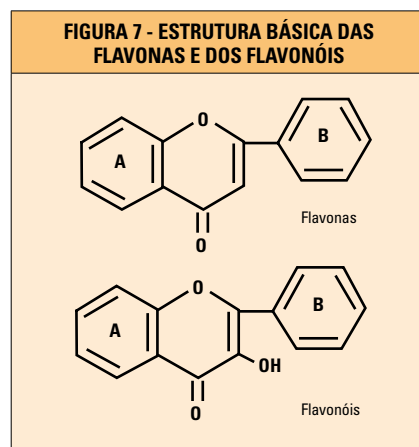
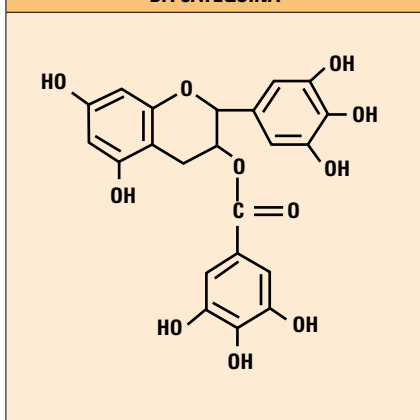


FIGURA 8 – ESTRUTURA BÁSICA DA CATEQUINA



que formam com a água soluções coloridas de sabor adstringente. Possuem a propriedade de precipitar proteínas e vários alcalóides em solução, e com íons férricos dão soluções preto-azuladas. Com a maturação dos frutos, perdem-se grandes quantidades de taninos.

Quimicamente os taninos são classificados em dois grupos principais, cujas estruturas são muito diferentes entre si, embora todos tenham moléculas poli-hidroxifenóis ou seus derivados. Os pertencentes ao primeiro grupo são denominados de taninos hidrolisáveis, que incluem os galitaninos e os elagitaninos, polímeros derivados dos ácidos gálico elágico. São muito usados para a curtição de couros.

Outro tipo de taninos, estes encontrados em maior quantidade e de maior importância em alimentos, são os denominados de taninos condensados. Possuem estrutura semelhante aos flavonóides, e por aquecimento à ebulição com ácidos diluídos, dão precipitados amorfos insolúveis em água, de cor variando do vermelho ao marrom. Esses precipitados são denominados flobafenos, razão pela qual esses compostos, às vezes, são denominados flobataninos.

A estrutura química básica dos taninos condensados é relacionada à estrutura da catequina (veja Figura 8), descrita pela primeira vez em 1821, da substância extraída “catechu”, sendo o nome catequina aplicado dez anos mais tarde. A relação entre a estrutura química da catequina e a dos flavonóides foi estabelecida em 1911, relacionando a estrutura dos taninos com a dos 3', 4', 5, 7-hidroxiflavonóides. Possuem

um núcleo benzênico semelhante ao floroglucinol e outro semelhante ao catecol. Várias catequinas foram isoladas de fontes naturais, entre as quais se encontram as folhas do chá preto.

A presença de pequenas quantidades de taninos em frutos confere a esses produtos uma qualidade desejável, que é a de dar corpo. No entanto, quantidades maiores dão adstringência, na maioria das vezes, indesejável.

OS CORANTES NATURAIS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Comercialmente, os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, betalaínas, antocianinas e carotenóides, sendo estes dois últimos já descritos acima.

Extrato de urucum

O urucum contém pigmento carotenóide amarelo-alaranjado obtido da semente do urucezeiro, 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 são derivados do urucum.

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 susceptibilidade da bixina ao oxigênio, a luz e a 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 9 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 10 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

FIGURA 9 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS DA BIXINA, DA NORBIXINA E DO SEU SAL

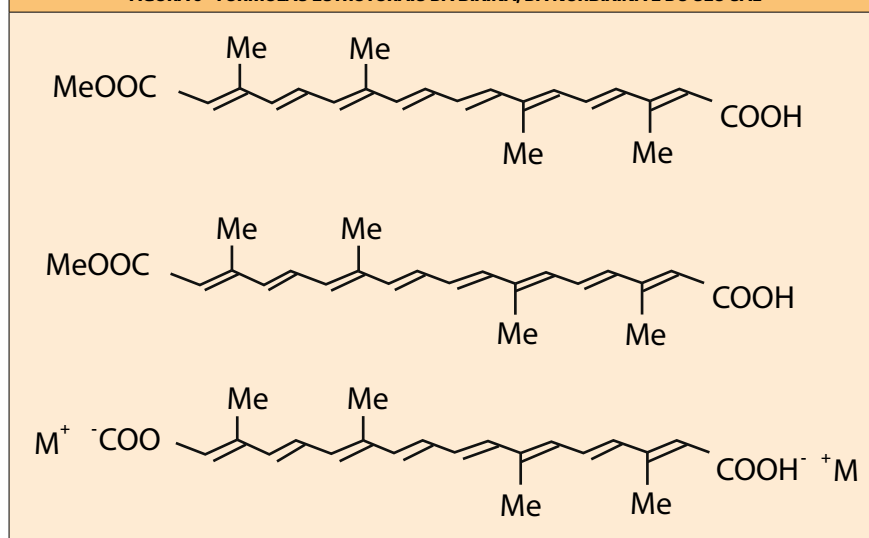
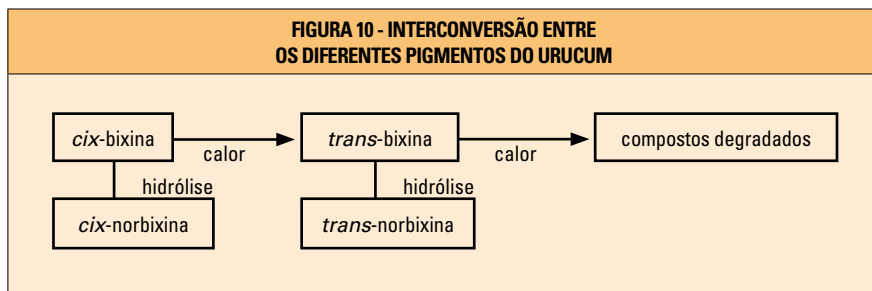


FIGURA 10 - INTERCONVERSÃO ENTRE OS DIFERENTES PIGMENTOS DO URUCUM



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 re-suspenso 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 aplicações 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 produto 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, por sua vez, 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.

A bixina é um carotenóide com elevada ação antioxidante. Suas duplas ligações conjugadas atuam como excelente capturador de radicais livres. Apresenta potencial importância para saúde humana por ser absorvida facilmente pelo organismo, passando para corrente sanguínea.

Carmim de cochonilha

O termo carmin é usado, mundialmente, para descrever complexos formados a partir do alumínio e o ácido carmínico. Esse ácido é extraído a partir de fêmeas dessecadas de insetos da espécie *Dactylopius coccus* Costa. 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.



A principal origem desses insetos é peruana e a cochonilha é de extrema importância para a economia do país, não apenas pelo seu valor comercial, mas também pelos empregos gerados em todo sistema desde a criação do inseto até a obtenção do corante.

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 hidroxiantraquinona ligada a uma unidade de glicose, cuja estereoquímica foi recentemente definida (veja Figura 11). Sua nomenclatura 7-D-glucopiranosil-9,10-dihidroxi-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-

emprego. O carmin 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, o carmin é considerado, sob o ponto de vista tecnológico, 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 (*Cúrcuma longa*). Além de ser utilizada como corante e condimento, apresenta substâncias antioxidantes e antimicrobianas que lhe conferem a possibilidade de emprego nas áreas de cosméticos, têxtil, medicinal e de alimentos.

A cúrcuma (veja Figura 12) 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 425 nm, o que justifica a prática usual de se expressar a cor total como curcumina.

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

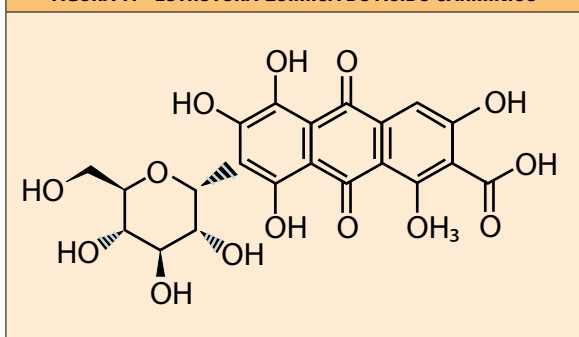
genericamente chamado de cúrcuma, é cristalino, pouco solúvel em água e solúvel em etanol.

Três tipos de extratos são comumente obtidos a partir do rizoma da cúrcuma, sendo eles o óleo essencial, a óleo-resina e a curcumina. A distinção entre os três componentes da cúrcuma ocorre pela cor e pelo aroma. A óleo-resina 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 pela 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 a 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 SO₂ 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.

FIGURA 11 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO CARMÍNICO

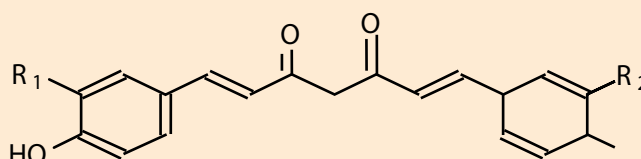


9,10-dioxi-2-antraceno-carboxílico.

O ácido carmínico é solúvel em água e a 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 a habilidade do ácido carmínico de complexar com determinados metais, como o alumínio, obtém-se o corante carmin. 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

FIGURA 12 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CURCUMINA





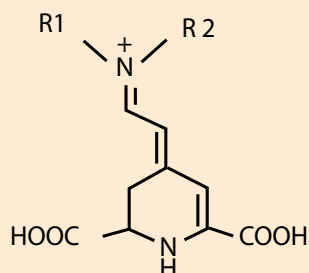
Betalainas

As betalainas, 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 betalainas são encontradas principalmente na ordem de vegetais Centrospermeae, a qual pertence à beterrada (*Beta vulgaris*), sendo facilmente extraídas com água.

São conhecidas aproximadamente 70 betalainas, todas com a mesma estrutura fundamental (veja Figura 13), ou seja, 1,7 diazoheptamolina. Das 70 espécies conhecidas, 50 delas são pigmentos vermelhos denominados betacianinas e 20 são pigmentos amarelos, as betaxantinas.

FIGURA 13 - ESTRUTURA BÁSICA DAS BETALAINAS



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%.

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 em 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 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 conside-

rável 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*.

CONCLUSÃO

A notoriedade que os corantes naturais vêm assumindo deve-se não só à tendência mundial de consumo de produtos naturais, mas também às propriedades funcionais atribuídas a alguns desses

pigmentos. Segundo estimativas, a demanda mundial por corantes naturais cresce, em média, 5% ao ano, contra 2% dos chamados corantes sintéticos.

Extraídos da natureza, os corantes naturais contribuem para o desenvolvimento sustentável. A cadeia do cultivo desses ingredientes agrega pessoas no plantio, extração e em todo o processo gerando empregos e renda em diversos locais do mundo.

Na Europa, a preferência crescente dos consumidores por alimentos livres de cores sintéticas e uma legislação atuante propiciaram um movimento ainda mais intenso e rápido. O Parlamento e o Conselho Europeu determinaram que, em 2010, as empresas europeias que não migrarem para os corantes naturais deverão incluir uma informação visível no rótulo: "Pode ter um efeito colateral nas atividades e atenção em crianças".

Em países como os Estados Unidos, Japão e Austrália, o movimento pela utilização de corantes naturais nos alimentos também vem ganhando força. No Brasil, algumas entidades e órgãos públicos defendem e apóiam campanhas para uma maior adesão de consumidores e indústria ao movimento em prol de ingredientes naturais, especialmente no que se refere à alimentação infantil.